

附件7

《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范（征求意见稿）》  
编制说明

《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范》

标准编制组

二〇二二年二月

项目名称：环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范

项目统一编号：2020-L-25

承担单位：中国环境监测总站、河南省生态环境监测中心、河北省石家庄生态环境监测中心、上海市环境监测中心、江苏省南京环境监测中心

编制组主要成员：刀谓、唐桂刚、张显、孟晓艳、王玲玲、王楠、黄腾跃、周静博、梁国平、李洁

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	环境空气颗粒物中水溶性离子成分的环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	4
3	国内外相关标准研究.....	6
3.1	国外相关标准研究情况.....	6
3.2	国内相关标准研究情况.....	8
3.3	与本标准的关系.....	9
3.4	文献资料调研情况.....	11
3.5	主要仪器情况.....	12
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	13
4.1	标准制订的基本原则.....	13
4.2	标准制订的技术路线.....	14
5	标准研究报告.....	15
5.1	适用范围的确定.....	15
5.2	规范性引用文件.....	16
5.3	术语和定义.....	17
5.4	方法原理与系统组成.....	17
5.5	技术性能要求.....	25
5.6	安装、调试、试运行与验收.....	59
5.7	系统日常运行维护.....	62
5.8	质量保证和质量控制.....	66
5.9	数据有效性判断.....	106
6	与开题报告的差异说明.....	106
7	标准征求意见稿技术审查情况.....	106
8	标准实施建议.....	107
9	参考文献.....	108

# 《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范（征求意见稿）》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2017 年国家设立“大气重污染成因与治理攻关项目”（“总理基金”项目），中国环境监测总站承担“京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网课题”（项目编号 DQGG0101）。根据课题研究内容的要求，中国环境监测总站组织建设京津冀及周边大气颗粒物组分监测网，并开展颗粒物组分监测技术体系建设，以及颗粒物组分连续自动监测质量保证和质量控制技术研究。在相关方法调研、实验研究及业务化运行经验总结等工作的基础上，中国环境监测总站组织开展了《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范》（以下简称“本标准”）建议稿的编制，于 2019 年形成了较为完善的标准文本及编制说明建议稿，针对环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子组分连续自动监测运行维护、质控等关键环节提出了明确的技术规定，并在京津冀及周边大气颗粒物组分监测网试用。2019 年基于“总理基金”项目的成果，中国环境监测总站向生态环境部申请本标准立项为绿色通道项目，后获生态环境部批准立项，立项文号为监测函〔2020〕4 号，项目统一编号为 2020-L-25。中国环境监测总站牵头承担本标准的制订，组织相关工作经验丰富的河南省生态环境监测中心、河北省石家庄生态环境监测中心、上海市环境监测中心、江苏省南京环境监测中心，作为协作单位参与本标准的制订。

### 1.2 工作过程

根据“总理基金”项目的任务要求，中国环境监测总站组织成立了《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范》（建议稿）编制组，先后开展了国内外相关文献调研、研究框架内容确定、实验研究等工作，2019 年形成技术规范初稿，并向生态环境部申请标准规范立项，2020 年生态环境部批准立项前后，编制组召开了多次技术研讨及内部论证会，并持续开展对建议稿的实验补充及文本修改，最终形成了本标准的征求意见稿。

#### a) 成立编制组

2018 年 1 月，中国环境监测总站基于“京津冀及周边地区大气污染综合立体观测网课题”的研究（项目编号 DQGG0101），正式启动本标准建议稿的编制工作。2018 年 3 月成立标准编制组，中国环境监测总站为牵头单位，河南省生态环境监测中心、河北省石家庄生态环境监测中心、上海市环境监测中心、江苏省南京环境监测中心为协作单位，并根据工作需要进行了任务分工。编制组成员为从事多年环境监测工作的高级工程师及工程师，具备丰富的大气颗粒物组分连续自动监测工作经验，具有较好的研究基础。

#### b) 查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关规

定，编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，调研了主要国家及国际标准化组织等。结果均尚无环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测相关方法标准，仅有美国环境保护局（US EPA）、美国职业安全与健康署（NIOSH）、美国材料与试验协会（ASTM）、国际标准化组织（ISO）、英国环保局（UK EA）等机构针对环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子的部分指标建立了实验室的方法标准。国内外文献资料调研结果表明，环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术在科研文献中多有报道，已有较为广泛运用。国内外相关标准和文献资料调研，为后续标准制订提供了重要参考。

#### c) 确定标准制订的技术路线及研究方案

基于标准及文献调研，以及对不同原理的方法和监测工作需求的广泛、深入研究，编制组提出了标准制订工作方案。2018年3月，中国环境监测总站与协作单位研讨确定了标准编制的技术路线及研究方案。研究内容主要包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理与系统组成、技术性能要求、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断、废液处置等。

#### d) 开展实验研究工作

编制组根据研究方案论证会确定的技术方案和论证意见，开展本标准相关实验研究工作，包括使用不同型号、不同站点的水溶性离子连续自动监测仪器开展空白、检出限、校准曲线、精密度、正确度等实验研究，为确定科学、可操作性强的规范要求提供支撑。中国环境监测总站负责开展基础资料调研及完成主要的方法研究，协作单位负责开展相关补充实验研究。

编制组按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）、《生态环境标准管理办法》（部令 第 17 号）和《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规规（2020）4 号）的要求开展实验、验证研究和标准草案的编制工作。

#### e) 开展标准（建议稿）的专家论证

2019年6月27日~28日，中国环境监测总站组织开展了本标准（建议稿）的论证工作，邀请南开大学、中国科学院大气物理研究所、河北省石家庄环境监测中心等单位的相关专家对技术文件的科学性、可操作性进行论证评审，专家组一致通过了本标准（建议稿）的论证，并建议对部分细节内容做进一步的实验补充。

#### f) 继续开展标准文本及编制说明的补充完善工作并召开 5 次研讨会

经过专家论证后，编制组进一步组织编制说明的修改、补充和完善工作。2019年7月17日~18日召开了“大气颗粒物组分监测工作技术研讨会（连续自动监测系统运行规范编制研讨）”，就后续补充研究的内容进行了充分的研讨，并确定修改意见。2019年12月3日~4日再次召开“大气颗粒物组分监测工作技术研讨会（连续自动监测技术规范编制实验方案研讨及论证）”，协作单位及相关仪器厂商参会，就标准文本及编制说明再次进行研讨，明确了后续的补充实验内容。2020年4月14日生态环境部正式下达了本标准编制的任务，根据任务要求，编制组于2020年5月27日和2020年8月13日，又分别召开两次中期研讨会，对标准文本和编制说明的文字进行梳理，并针对补充实验进展及相关结果进行了研讨。2020年9月完成了全部补充实验研究，编制组于9月11日就补充实验的结果进行了线上研讨。2020年12月8日，编制组邀请环境标准研究所、中科院大气物理研究

所、北京大学、北京理工大学等单位的相关专家就标准文本及编制说明进行了论证。2021年1月~8月,编制组根据专家意见对标准文本及编制说明进行详细的核对检查,形成了征求意见稿。2021年8月30日,编制组邀请天津市生态环境监测中心、中科院大气物理研究所、北京大学、北京市生态环境监测中心等单位的相关专家就征求意见稿召开了内审会,专家组一致同意通过内审。

#### g) 召开征求意见稿技术审查会

2021年12月10日,由生态环境部生态环境监测司主持召开《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》等3项标准征求意见稿技术审查会,专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍,经质询、讨论,通过该标准征求意见稿的技术审查。会后编制组已按照审查会时专家意见进行修改完善并提请公开征求意见。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 环境空气颗粒物中水溶性离子成分的环境危害

水溶性离子是大气细颗粒物( $PM_{2.5}$ )中占比较大的组分,部分时段可大于60%<sup>[1]</sup>。硫酸盐、硝酸盐、铵盐、有机酸等组分的吸水性很强,如硫酸铵,当空气相对湿度从90%提高到91%,其体积可以膨胀8倍以上<sup>[1]</sup>,因此含有这些组分的粒子极容易吸附水汽,形成灰霾天气<sup>[2]</sup>。灰霾天气严重地降低了大气能见度,会导致交通事故,造成人员伤亡和财产损失<sup>[3]</sup>。

$PM_{2.5}$ 中的水溶性离子主要包括 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 等<sup>[4]</sup>。其中 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $NH_4^+$ 既来源于一次排放也来源于二次生成,但以二次生成为主,被称为二次无机离子<sup>[5]</sup>。污染过程中大气颗粒物的吸湿增长很大程度上取决于其化学组成<sup>[6]</sup>,水溶性离子尤其是其中的二次无机离子是颗粒物吸湿增长的主要贡献组分。

$PM_{2.5}$ 中的硫酸盐包括一次硫酸盐和二次硫酸盐,一次硫酸盐主要来源于热电厂、冶炼厂等工厂的直接排放、生物质燃烧、海盐、火山喷发等<sup>[7-9]</sup>;二次硫酸盐主要来源于二氧化硫( $SO_2$ )或其他的含硫物质,如二甲基硫(DMS),经过一系列的大气化学转化生成<sup>[7,10,11]</sup>。二次硫酸盐的大气化学转化机制如下:一是二氧化硫与大气中的OH自由基发生气相氧化反应生成气态硫酸,生成的气态硫酸由于饱和蒸气压较低容易凝结成核,形成液态或者固态的硫酸盐气溶胶,硫酸盐气溶胶通过蒸汽的凝结与氨气反应或自身碰撞进一步增大,最终形成凝结模态的硫酸盐;二是二氧化硫在云水、雾滴或潮湿气溶胶中的液相氧化反应,该反应主要生成液滴模态的硫酸盐;三是二氧化硫在潮湿的颗粒物表面发生非均相反应生成液滴模态硫酸盐。

$PM_{2.5}$ 中硝酸盐主要通过均相或非均相反应生成,均相反应是指 $NO_2$ 在OH自由基的氧化作用下与 $NH_3$ 反应生成 $NH_4NO_3$ , $NH_4NO_3$ 不稳定,在高温低湿条件下易分解成气态的硝酸和氨;非均相反应则是在OH自由基不足的情况下, $NO_2$ 倾向于被 $O_3$ 氧化生成 $N_2O_5$ , $N_2O_5$ 在颗粒物表面水合生成 $NO_3^-$ <sup>[12]</sup>。为衡量 $SO_2$ 向 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_2$ 向 $NO_3^-$ 的转化程度,可使用硫氧化率(SOR)和氮氧化率(NOR)来定量表示<sup>[13]</sup>,有学者研究发现当SOR、NOR>0.1时,表明大气中有光化学反应发生,当SOR、NOR<0.1时,表明大气颗粒物主要来自

一次排放源。一般夏季 SOR 较高，秋冬季则 NOR 较高，夏季 NO<sub>2</sub> 向 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的转化程度弱于冬季，且夏季高温也使得 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 更易分解<sup>[12]</sup>。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是 PM<sub>2.5</sub> 中最主要的阳离子，由 NH<sub>3</sub> 在酸性颗粒物表面上反应或凝结而形成，或由 NH<sub>3</sub> 与酸性气体如 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub> 和 HCl 结合形成相应的铵盐（(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 的形式）存在于大气中<sup>[12,14,15]</sup>。由于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 容易分解<sup>[16]</sup>，所以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在颗粒物中优先以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的形式存在，但 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 也是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 存在的重要方式<sup>[12]</sup>。

其余的离子组分主要来源于一次排放，其中 F<sup>-</sup> 主要来源于高热的冶金工业（玻璃厂、陶瓷厂、炼铝厂、磷肥厂等）、煤燃烧等<sup>[17]</sup>；Cl<sup>-</sup> 来源于海水飞沫、化工行业及燃料燃烧产生的含氯污染物，如氯化氢；Na<sup>+</sup> 来源于海水飞沫、海盐、土壤尘等，可以作为海盐示踪离子<sup>[18]</sup>；K<sup>+</sup> 来源于生物质燃烧、土壤、尘埃、水泥厂排放、海水飞沫等，是生物质燃烧和卫生废弃物的标识离子<sup>[19]</sup>；Mg<sup>2+</sup> 来源于土壤尘、道路尘、水泥厂排放、海水飞沫、建筑扬尘、烟花爆竹燃放等，可以作为示踪物指示矿物气溶胶的来源<sup>[20]</sup>；Ca<sup>2+</sup> 来源于地壳、土壤尘、水泥厂排放、海水飞沫、道路尘、建筑扬尘，是沙尘天气的主要标识离子<sup>[21]</sup>。

开展环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子的连续自动监测，大大缩短了样品采集周期，有效提高了监测结果的时间分辨率，能够及时反映出水溶性离子逐小时的浓度变化特征。同时可以避免手工离线膜采样-分析过程中保存、运输、分析引入的人为误差。

## 2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

### 2.2.1 生态环境管理工作需要

现阶段我国大气污染总体呈现以细颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）和臭氧（O<sub>3</sub>）为代表的大气复合型污染，并具有典型的区域性特征。大气颗粒物的来源、形成机理、影响条件等十分复杂，既有一次排放也有二次生成，污染治理难度大。一次排放源包括自然释放和人类生产生活中工业生产、交通运输、烹饪取暖等的排放；二次生成机理复杂，大气氧化性、气态前体物等多重因素影响新粒子的生成及增长。随着大气污染防治要求的不断提高，常规的大气污染监测指标（PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、NO、SO<sub>2</sub>、CO）不足以满足污染防治的新要求，颗粒物组分的监测分析成为了探求污染成因的新方向。

区域性污染与城市群集中、大气污染传输显著等因素直接相关，针对单个城市的污染成因分析是片面且不充分的。因此，开展 PM<sub>2.5</sub> 化学组分及 O<sub>3</sub> 前体物的监测将为探寻污染成因和指导大气污染防治提供更有力的科学依据，着眼于颗粒物组分的区域性监测网为系统、全面分析区域污染成因提供重要支撑。“十三五”期间我国建立了大气颗粒物组分监测网，步入了 PM<sub>2.5</sub> 化学组分的监测阶段。2014 年在原环境保护部的部署下，我国主要城市逐步开展了 PM<sub>2.5</sub> 来源解析工作，各地以手工监测为主，开展水溶性离子、碳质组分、无机元素组分、多种有机物单体等的测试，获得当地 PM<sub>2.5</sub> 组分特征。2016 年原环境保护部启动了国家大气颗粒物组分监测网的建设，下发了《关于印发〈京津冀及周边区域颗粒物组分/光化学监测网自动监测设备联网方案〉和〈2016 年京津冀及周边区域颗粒物组分网手工监测方案〉的通知》（环办监测函〔2016〕1942 号），并于 2016 年秋冬季在京津冀及周边“2+18”城市开展了大气颗粒物组分手工监测，2017 年下半年，京津冀及周边大气颗

颗粒物组分连续自动监测网开始系统建设，2018 年建成覆盖京津冀及周边区域的监测网，涵盖 31 个城市 38 个点位。2018 年国务院发布《关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知》（国发〔2018〕22 号），要求在京津冀及周边、汾渭平原等重点区域开展颗粒物组分监测。生态环境部于 2019 年下发《关于印发〈2019 年国家大气颗粒物组分监测方案〉的通知》（环办监测函〔2019〕324 号）、《关于印发〈2020 年国家大气颗粒物组分监测方案〉的通知》（环办监测函〔2019〕899 号），文件要求大气颗粒物组分监测范围包括京津冀及周边、汾渭平原、长三角、长江中游城市群、成渝、东北、西北、粤闽及其他具备条件的区域。党中央国务院高度重视的大气污染防治工作，2020 年作出了细颗粒物与臭氧协同控制的重要指示。生态环境部对细颗粒物与臭氧协同监测作出重要工作部署，将颗粒物组分监测作为协同监测的一个重要组成部分，“十四五”期间颗粒物组分监测将在全国更大范围开展。为获得高质量监测数据，更好地支撑协同控制，组分监测技术规范出台刻不容缓。

## 2.2.2 生态环境标准需要

根据生态环境部总体部署，“十四五”期间我国全面建立覆盖京津冀及周边、汾渭平原、长三角、珠三角、成渝、华中、东北等重点区域的颗粒物组分监测网，《生态环境监测规划纲要（2020-2035 年）》明确提出：“颗粒物组分监测覆盖全部 PM<sub>2.5</sub> 超标城市”。大气颗粒物组分监测为全国-区域-城市尺度大气颗粒物污染成因分析、重污染过程诊断、污染防治及政策措施成效评估提供高质量的数据和技术支持。在国家层面上，环境空气颗粒物组分监测为生态环境部掌握我国重点区域的污染特征提供数据来源，为全国性的大气污染防治战略规划制定提供科学依据，同时为各省及单个城市的污染成因精细化解析提供重要支撑。总的来说，大气颗粒物组分监测数据可服务于大气环境评价、污染来源解析、重污染天气应对、控制措施效果评估等多种需求，为我国城市及区域空气质量改善提供持续、稳定的科学支持，是我国“十四五”期间一项重要的监测工作。因连续自动监测时间分辨率高、监测数据时效性较好，近年来得到快速发展，在实际监测工作中已有成熟的运用。国家大气颗粒物组分监测网明确要求相关城市开展多组分连续自动监测，但针对相关颗粒物组分连续自动监测的项目（见表 2.1），尚未出台相关标准规范，目前仅中国环境监测总站于 2019 年下发的《关于印发〈大气颗粒物组分自动监测质量保证与质量控制技术规范（第一版）〉的函》（总站气函〔2019〕424 号）对颗粒物组分连续自动监测做出质控技术要求。为进一步加强对我我国大气颗粒物组分监测工作的指导，相关标准亟待完善。

表 2.1 我国大气颗粒物组分监测网连续自动监测内容一览表

类型	仪器类型	具体监测项目
必测	PM <sub>2.5</sub> 连续自动监测仪	PM <sub>2.5</sub> 质量浓度
	水溶性离子连续自动监测仪	氯离子 (Cl <sup>-</sup> )、硝酸根离子 (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )、硫酸根离子 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )、钠离子 (Na <sup>+</sup> )、铵根离子 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )、钾离子 (K <sup>+</sup> )、镁离子 (Mg <sup>2+</sup> )、钙离子 (Ca <sup>2+</sup> ) 等 8 种离子
	无机元素连续自动监测仪	钾 (K)、钙 (Ca)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、砷 (As)、镉



类型	仪器类型	具体监测项目
		(Cd)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、铅(Pb)、铝(Al)、硅(Si)、氯(Cl)、钛(Ti)、铁(Fe)、钠(Na)、镁(Mg)、硫(S)、硒(Se)等24种元素(可根据仪器实际性能酌情减少部分监测指标)
	碳质组分连续自动监测仪	元素碳(EC)、有机碳(OC)
选测	气象五参数连续自动监测仪器	温度、湿度、气压、风向、风速
	气溶胶激光雷达	消光系数及退偏振比等
	拉曼温廓线激光雷达	温度廓线
	相干多普勒测风激光雷达	风廓线
	微波辐射计	温度廓线、水汽廓线
	单颗粒质谱仪	多种组分数浓度、细颗粒物实时污染来源解析结果

我国《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)<sup>[22]</sup>和《环境空气质量指数(AQI)技术规范(试行)》(HJ 633-2012)<sup>[23]</sup>增加了新的监测项目PM<sub>2.5</sub>,进一步收紧了数据统计的有效性规定,对环境空气监测提出了新的要求。目前我国环境空气质量连续自动监测所依据的规范包括2013年颁布的《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2013)<sup>[24]</sup>以及《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)<sup>[25]</sup>,2018年颁布的《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)<sup>[26]</sup>、《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[27]</sup>等,针对常规污染物监测已形成较为系统的标准规范体系。随着环境管理需求的发展,环境空气质量连续自动监测所涉及的常规污染物,无法完全支撑对大气污染成因的进一步精细化分析。开展环境空气颗粒物化学组分的监测,实现精准溯源,逐渐成为大气环境监测的发展方向。一方面组分监测方法原理、仪器设备、运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等均与环境空气颗粒物连续自动监测的相关要求有显著差异,无法完全参照《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)的相关要求来开展组分监测工作,另一方面我国尚未建立环境空气颗粒物化学组分连续自动监测的相关技术规范,因此,亟待针对组分连续自动监测系统的自身维护特点和质控要求提出针对性强、科学、可操作的规范要求。

### 3 国内外相关标准研究

#### 3.1 国外相关标准研究情况

经查询国外主要标准组织及国家的相关标准,美国、英国等发达国家较早开展了环境空气颗粒物样品中水溶性离子的测定,相关标准见表3.1,但均为滤膜采样实验室分析的标准,未出台水溶性离子连续自动监测方法的相关标准。

表 3.1 离子色谱应用于大气样品分析的国外标准

序号	标准编号	标准名称	监测指标及方法适用范围	标准类型
1	EPA Method IO-4.2	Determination of Reactive Acidic and Basic Gases and Strong Acidity of Atmospheric Fine Particles (<2.5 μm) in Ambient Air	环境空气细颗粒物中的 SO <sub>2</sub> 、HNO <sub>3</sub> 、NH <sub>3</sub>	美国环境保护局指导文件
2	TGN M8	Technical Guidance Note (TGN) M8: Monitoring Ambient Air	环境空气中悬浮颗粒物、氮氧化物、硫氧化物等	英国环保局技术指南
3	NIOSH—6005	IODINE	环境空气中碘	美国职业安全与健康国家研究所标准
4	NIOSH—6011	BROMINE	环境空气中溴	美国职业安全与健康国家研究所标准
5	NIOSH—7604	Chromium, Hexavalent	环境空气中六价铬	美国职业安全与健康国家研究所标准
6	NIOSH—7903	ACIDS, INORGANIC	环境空气中无机酸	美国职业安全与健康国家研究所标准
7	NIOSH—7907	VOLATILE ACIDS by Ion Chromatography	环境空气中氯化氢、溴化氢、硝酸	美国职业安全与健康国家研究所标准
8	ID—104, ID—108, ID—177, ID—180, ID—182, ID—188, ID—190	离子色谱法测定车间空气中的二氧化硫、溴、碘、磷化氢、二氧化氮、氨、氧化氮	车间空气中的二氧化硫、溴、碘、磷化氢、二氧化氮、氨、氧化氮	美国职业安全与健康署标准
9	ASTM D4856—1999 (2004)	Standard Test Method for Determination of Sulfuric Acid Mist in the Workplace Atmosphere (Ion Chromatographic)	车间空气中的硫酸雾	美国材料与试验协会标准
10	ASTM D5085—2002 (2008)	Standard Test Method for Determination of Chloride, Nitrate, and Sulfate in Atmospheric Wet Deposition by Chemically Suppressed Ion Chromatography	大气湿沉降物中氯化物、硝酸盐、硫酸盐	美国材料与试验协会标准

美国已经建立了一套完善的 PM<sub>2.5</sub> 组分手工监测体系。美国环境保护局 (EPA) 在 1999 年颁布颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 组分监测指导文件<sup>[28]</sup>, 将大约 300 个监测点纳入大气化学组分网。指导文件对大气化学组分监测网的设计、目标化学组分、采样方法、样品分析方法、质量体系要求、数据验证和数据管理、数据分析等均进行了规范。其中, 对于水溶性离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>) 的分析, 规定需使用离子色谱法进行定量分析。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 是 54 个国家级环境监测站点的常规监测组分, 其他离子可选择性加入州和地方监测站点的测定中。

英国环保局在 2011 年发布《环境空气监测技术指南》(TGN M8), 环境空气中二氧化硫和无机酸 (HNO<sub>3</sub>、HCl、HF、HBr、H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) 可采用纯水或 NaOH 溶液吸收后离子色谱法测定。离子色谱法对二氧化硫的方法检出限为 5.0 μg/m<sup>3</sup> (24 h 样品), 对 HCl 和 HF 的检出限均在 0.005 μg/m<sup>3</sup> (24 h 样品) 至 0.1 μg/m<sup>3</sup> (1 h 样品) 之间。氨气在被酸性水溶液吸收后进入离子色谱分析, 离子色谱对氨气的方法检出限约为 0.95 μg/m<sup>3</sup>。

上述国外标准和技术规范均为离线采样实验室测试的方法, 尚未就连续自动监测方法建立相关标准规范。

### 3.2 国内相关标准研究情况

生态环境部自 2001 年至今先后发布并更新了测定水质、环境空气颗粒物、降水中水溶性离子的标准规范, 均采用离子色谱法测定且均为离线分析标准, 见表 3.2。

#### a) 环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中水溶性离子的标准测定方法

目前已发布的相关方法标准有: 《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)<sup>[29]</sup>规定了离子色谱法测定环境空气颗粒物中 8 种水溶性阴离子的方法; 《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>) 的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)<sup>[30]</sup>规定了离子色谱法测定环境空气颗粒物中 6 种水溶性阳离子的方法。上述方法均是将采集的环境空气颗粒物样品以去离子水超声提取, 经离子色谱柱交换分离后, 用抑制型或者非抑制型电导检测器检测, 目标离子根据保留时间定性, 峰高或者峰面积定量。但以上两个标准方法均属于实验室离线测试方法。

#### b) 降水中阳离子的标准测定方法

目前已发布的相关方法标准有: 《环境空气 降水中阳离子 (Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>) 的测定 离子色谱法》(HJ 1005-2018)<sup>[31]</sup>规定了离子色谱法测定降水中的 5 种阳离子的方法。该方法是将降水样品中的目标离子随淋洗液进入色谱柱分离, 经电导检测器检测, 根据保留时间定性, 峰高或者峰面积定量。属于实验室离线测试方法。

#### c) 水质中可溶性阴阳离子的标准测定方法

目前已发布的相关方法标准有: 《水质 无机阴离子 (F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)<sup>[32]</sup>规定了离子色谱法测定水中 8 种可溶性阴离子的方法; 《水质 可溶性阳离子 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>) 的测定 离子色谱法》(HJ 812-2016)<sup>[33]</sup>规定了离子色谱法测定水中 6 种可溶性阳离子的方法。上述两种方法均适用于地表水、地下水、降水、生活污水和工业废水中阴、阳离子的测定,

方法原理均是水质样品中的阴、阳离子，经离子色谱柱交换分离，经电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或者峰面积定量。属于实验室离线测试方法。

综上，我国现行的水溶性离子测试标准针对的样品类型包括有水质、降水和环境空气，但均为离线测定方法，针对环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范仍是空白。因在线监测与离线测试在采样、前处理等多环节均存在较大差异，现行的标准均不完全适用于环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子的连续自动监测，因此制订环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子测定的在线监测技术规范对于连续自动监测具有重要意义，同时也是对该类指标的连续自动监测领域的一个重要补充。

表 3.2 我国现行的测定水溶性离子标准规范汇总

编号	标准名称	标准编号	监测指标
1	环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ）的测定 离子色谱法	HJ 799-2016	F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
2	环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> ）的测定 离子色谱法	HJ 800-2016	Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup>
3	环境空气 降水中阳离子（Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> ）的测定 离子色谱法	HJ 1005-2018	Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup>
4	水质 无机阴离子（F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ）的测定 离子色谱法	HJ 84-2016	F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
5	水质 可溶性阳离子（Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> ）的测定 离子色谱法	HJ 812-2016	Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup>

### 3.3 与本标准的关系

经查询，目前国内外尚未出台环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测相关的标准规范，本标准是对该领域的有效补充，填补相关空白。国内关于环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子测试的标准规范均是通过离线膜采样、实验室前处理和离子色谱法分析完成，采样、前处理和分析均不是连续自动的过程。

环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测从采样到分离提取、分析均由自动系统完成，不需要样品预处理、浓度计算等步骤，可以从监测仪器直接读取测试值，实现了高时间分辨率连续自动监测。

本标准参考或引用了环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子的实验室方法标准及环境空气 PM<sub>2.5</sub> 监测相关的标准，与现有标准的关系主要体现在以下几方面：

- a) 本标准相关术语定义与现行相关标准一致。其中“颗粒物（粒径≤2.5 μm）”的定

义与《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)中的一致;“水溶性阴离子”的定义与《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)<sup>[29]</sup>中的一致;“水溶性阳离子”的定义与《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)<sup>[30]</sup>中的一致。但“连续自动监测”的定义参考了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)中定义3.1。

- b) 本标准的方法原理是在现有标准规范《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)<sup>[29]</sup>和《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)<sup>[30]</sup>的基础上,补充完善了环境空气颗粒物样品在线采集、进样、收集、分析等全过程原理,并增加了对连续自动监测系统组成包括采样单元、分离吸收单元、样品收集单元、分析单元、控制单元、废液收集单元、淋洗液单元及其他可选配单元的逐一介绍。
- c) 技术性能要求
- 1) 本标准仪器检出限、精密度、正确度的测试方法与《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)中的要求一致。
  - 2) 本标准校准曲线绘制方法、线性相关系数要求与《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)<sup>[29]</sup>和《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)<sup>[30]</sup>一致,检出限、精密度、正确度等其他指标的限值要求根据本标准的实验研究结果确定。
- d) 点位、站房及辅助设施、监测仪器安装、数据采集和传输要求引用了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013),但增加了其它规定:站房辅助设施增加关于实验操作台面、试剂耗材、气瓶间(柜)、冰箱、纯水机等方面的要求。
- e) 调试检测的一般要求参考了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)<sup>[34]</sup>中6.1.1-6.1.4的要求。调试检测指标中的温度测量示值误差、大气压测量示值误差、采样流量的相关指标的检测方法和计算公式引用了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013),其余6个调试检测指标和检测方法是根据仪器自身特点设置的,检出限、精密度、正确度计算公式均参考了《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)。
- f) 试运行要求及计算公式参考了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)的要求,但在试运行时间上做了修改,考虑到实际可操作性,试运行时间由60 d改为至少30 d。
- g) 验收部分中的联网验收、相关制度、记录和档案验收、验收报告均引用了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013),

其余内容为根据仪器特点和颗粒物组分监测工作需求提出的具体要求。

- h) 系统日常运行维护基本要求、站房和辅助设备、监测仪器日常维护部分参考了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018), 另外依据仪器实际情况补充了其它相关要求。
- i) 故障检修将《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)中的“对于不能在现场完成故障检修的仪器, 应送至系统支持实验室进行检查和维修, 并及时采用备用仪器开展监测。”改为“对于不能在现场完成故障检修的仪器, 应及时送修”, 其余内容为直接引用。
- j) 质量控制和质量保证中环境温度、气压、采样流量指标要求与《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)中的相关要求一致。此外, 依据仪器实际情况, 对中间浓度点检查、校准曲线绘制、正确度检查、仪器空白检查等做出了统一规定, 并且经实际质控实验验证, 指标设置科学、可操作性强。
- k) 数据一致性检查、量值溯源和传递要求参考了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)中的相关要求, 此外补充了标准溶液的要求。
- l) 数据有效性判断要求参考了《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)和《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018), 此外依据本标准规定的监测原理与数据特点补充了有效性判断的依据。

### 3.4 文献资料调研情况

通过文献调研可知, 目前国外关于连续自动离子色谱法测定环境空气颗粒物中的水溶性离子并开展颗粒物化学组分分析和来源解析的研究较为普遍: Kuprov 等<sup>[35]</sup>对美国盐湖城 2009 年冬季细颗粒物的组成及其二次形成进行了分析, 采用 URG (美国 URG 公司) 水溶性离子连续自动监测系统进行 PM<sub>2.5</sub> 样品采集, ICS-1000 离子色谱仪 (美国赛默飞公司) 进行离子的定性定量分析, 颗粒物和气体的方法检出限最低约为 0.05 μg/m<sup>3</sup>。Markovic 等<sup>[36]</sup>采用在线大气离子监测系统 (AIM-IC), 包含 9000D 大气采样器 (美国 URG 公司) 和 ICS-2000 离子色谱仪 (美国赛默飞公司), 对加利福尼亚的圣华金河谷中 PM<sub>2.5</sub> 化学组分 (F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>) 及其前体物 (NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、HNO<sub>2</sub> 和 HCl) 进行分析, 阴、阳离子分析分别采用 AS19 色谱柱和 CS12A 色谱柱, 检出限最低可达到 3 ng/m<sup>3</sup>。Pancras 等<sup>[37]</sup>采用 9000C 型 (美国 URG 公司) 在线大气离子监测系统对 PM<sub>2.5</sub> 中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 进行测定, 并结合其他化学组分开展大气颗粒物来源解析。Wentworth 等<sup>[38]</sup>对未施肥草场中土壤-大气的氨交换进行研究, 采用在线大气离子监测系统 (AIM-IC), 包含 9000D 大气采样器和离子色谱仪, 对 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 及其前体物 (二氧化硫和硝酸) 进行测定, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的检出限分别为 0.04 μg/m<sup>3</sup>、0.04 μg/m<sup>3</sup> 和 0.025 μg/m<sup>3</sup>, 氨气、二氧化硫和硝酸的检出限分别为 0.15 μg/m<sup>3</sup>、0.009 μg/m<sup>3</sup> 和 0.023 μg/m<sup>3</sup>。Baergen 等<sup>[39]</sup>对水溶性离子的季节性变化进行研究, 使用 ICS-3000

离子色谱仪对城市尘垢中的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(\text{COO})_2^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  进行定性定量分析，并与其国家大气污染监测项目中  $\text{PM}_{2.5}$  的水溶性离子组成进行对比，考察其季节变化的相关性，得出城市尘垢可能是环境空气中水溶性离子的来源。

此外，在日本、韩国、印度、智利、土耳其等多个国家关于环境空气颗粒物 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 中水溶性离子的分析均采用离子色谱法进行定性定量分析。其中， $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  是主要关注的离子，有些研究还监测了  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等，离子色谱法具有较高的灵敏度，方法检出限可达到  $\text{ng}/\text{m}^3 \sim \mu\text{g}/\text{m}^3$  级别。

除了城市大气环境，离子色谱法连续自动监测在海洋大气环境中水溶性离子的分析中也有广泛应用。Xu 等<sup>[40]</sup>对南部海洋和南极东部沿海地区夏季气溶胶中水溶性无机和有机离子的特征进行了研究，采用 ICS-2500 离子色谱仪（美国赛默飞公司），除了对水溶性无机阴、阳离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ ) 进行测定外，还对气溶胶中甲酸、乙酸、甲基磺酸 (MSA)、琥珀酸、草酸等有机物的酸根离子进行了分析，采用 AS18 色谱柱进行阴离子和有机酸测定，CS12A 色谱柱进行阳离子测定，方法检出限为  $0.016 \text{ ng}/\text{m}^3$  (MSA)、 $0.4 \text{ ng}/\text{m}^3$  ( $\text{Cl}^-$ )。Wang 等<sup>[41]</sup>对太平洋西部边界地区大气气溶胶中水溶性离子的地球化学特征及其潜在的生物地球化学效应进行研究，采用 ICS-5000+ 离子色谱仪（美国赛默飞公司）进行  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和 MSA，以及  $\text{Na}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  的测定，仪器检出限小于  $0.01 \text{ mg}/\text{L}$ 。Farren 等<sup>[42]</sup>对马来西亚半岛东海岸大气颗粒物中的水溶性离子化学特征进行研究，采用 ICS-1100 离子色谱仪（美国赛默飞公司）测定  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等无机阴阳离子，以及甲基磺酸 (MSA)、草酸等有机物的酸根离子进行测定，阴离子采用 AS14A 色谱柱，阳离子采用 CS12A 色谱柱进行分离，阴离子和阳离子的检出限范围分别为  $5.5 \text{ ng}/\text{m}^3 \sim 21.0 \text{ ng}/\text{m}^3$  和  $0.5 \text{ ng}/\text{m}^3 \sim 2.1 \text{ ng}/\text{m}^3$ 。

综上所述，离子色谱连续自动监测技术具有灵敏度高和 1 次进样同时测定多种离子组分的优势，在国内外大气环境监测站点的日常监测，以及关于环境空气颗粒物化学组成和特征、来源解析的研究中广泛应用，但目前国外尚未形成相关的标准或规范。

### 3.5 主要仪器情况

国内外采用连续自动监测的方法测定环境空气颗粒物 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) 中水溶性离子成分的仪器主要以湿法吸收-离子色谱分析方法为主。目前国内外使用的相关连续自动监测仪器主要有美国赛默飞的 URG-9000D、瑞士万通的 MARGA 1 S、台湾章嘉的 IGAC、杭州聚光科技的 WAGA-100、北京鹏宇昌亚的 GAC、青岛埃仑通用科技的 GIC-YC9000、武汉天虹的 TH-GAC-IC 300 等多种型号仪器，其原理基本一致，均为湿法吸收分离式分析测试水溶性气体和颗粒物的成分，但不同仪器也有各自的专利和特点。

a) 采样单元：均采用  $\text{PM}_{2.5}$  切割器采集气体和颗粒物空气样品。样品采样管材质有所不同，如 URG 和 GAC 采用惰性交联特氟龙材料涂层铝管，MARGA 采用聚乙烯 (PE) 或特氟龙 (Teflon)，IGAC 采用不锈钢，WAGA 采用铝合金。

b) 分离吸收单元：MARGA、GAC、GIC、TH-GAC 溶蚀器为湿式同心圆管，水平方向采集；IGAC 溶蚀器为湿式同心圆管，垂直方向采集；URG 和 WAGA 溶蚀器则为湿式平行板扩散管，垂直方向采集，进样分离单元均为通过六通阀切换依次进样。

c) 定量方法: URG、WAGA、GAC、GIC、TH-GAC 均为外标法; MARGA 为内标法; IGAC 可选择外标法或者内标法, 但推荐使用外标法对离子色谱系统定量、内标法对样品量定量, 同时监控系统运行的稳定性。内标溶液: MARGA 为先将 1 g LiBr 配成 250 ml 溶液, 取其中 5 ml 定容到 5 L 去离子水中, 可用 3 个月; IGAC 为先将 0.333 g LiBr 配成 100 ml 溶液, 取其中 10 ml 定容到 10 L 去离子水中, 可用 2 个月。

d) 采样体积、收集定容体积和进样量: 各家采样流量均为小流量 ( $\leq 16.7$  L/min) 采样, 不同型号仪器采样流量有所不同, URG 实际采样流量为 3 L/min, WAGA 为 8 L/min, 其他型号均为 16.7 L/min。收集定容体积和进样量也有所不同, 如 URG 定容体积为 9 ml, 进样量为 100  $\mu$ l; MARGA 定容体积为 25 ml, 进样量为 500/250  $\mu$ l; IGAC 定容体积为 25 ml, 进样量为 50  $\mu$ l; WAGA 定容体积为 25 ml, 进样量为 100  $\mu$ l; GAC 定容体积为 10 ml, 进样量为 25  $\mu$ l。

e) 淋洗液的配制: URG 可手工配制淋洗液, 阴离子淋洗液 (4.5 mmol/L 碳酸钠/ 1.4 mmol/L 碳酸氢钠), 取 1.91 g 碳酸钠和 0.47 g 碳酸氢钠溶解并定容至 4 L 去离子水中; 阳离子淋洗液 (15 mmol/L 甲基磺酸), 取 3.89 ml 甲基磺酸定容至 4 L 去离子水中。也可用淋洗液自动发生器, 阴离子使用 KOH 淋洗液发生系统, 阳离子使用甲基磺酸淋洗液发生系统, 日常运维只需添加去离子水。IGAC、WAGA、GAC 与 URG 类似, 目前使用的多为自动淋洗液发生装置。MARGA 阴离子淋洗液为 (7.42 $\pm$ 0.1) g 碳酸钠和 (6.72 $\pm$ 0.1) g 碳酸氢钠溶解到 10 kg 去离子水中; 阳离子淋洗液为 2.1 ml 甲基磺酸加入到 10 kg 去离子水中, 均可用 12~14 天。

f) 吸收液: WAGA、IGAC、GAC、GIC、TH-GAC 用的是去离子水, URG 和 MARGA 均为双氧水稀释溶液。URG 吸收液为 1.25 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用去离子水定容至 2 L, 可用 4 天; MARGA 为吸取 1.6 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加到 20 kg 去离子水中, 可用 6 天。

g) 抑制器或抑制器再生液: 仅有 MARGA 需使用抑制器再生液, 取 220 ml 85% 浓磷酸, 用去离子水定容至 5 L, 可用 2 个月。

h) 分析单元: 除了 MARGA 使用的是瑞士万通本厂家的离子色谱分析仪, 其他几家均采用赛默飞公司不同型号的离子色谱分析仪。目前几家连续自动监测系统均没有统一量值溯源技术方法, 溯源和校准主要针对离子色谱分析仪。

综合考虑国内外主流仪器的溶蚀器、蒸汽发生器、离子色谱的类型和组合, 其中 MARGA、URG、IGAC、WAGA 及 GAC 较为常见、应用广泛, 因此选择上述 5 种仪器进行更详细的性能调研和验证工作。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

标准制订的基本原则如下:

#### a) 严格遵照相关标准制修订要求

本标准的制订严格遵守《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)、《生态环境标准管理办法》(部令 第 17 号) 和《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环



规法规〔2020〕4号）的相关要求。

- b) 针对目前我国环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测的主流方法建立标准规范

目前我国生态环境监测机构和科研单位开展环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子的连续自动监测，主要采用的是离子色谱法，该方法性能稳定，适用于连续自动监测，本标准针对离子色谱法仪器的运行、质控等内容进行规定。

- c) 指标设置科学、合理，具有较强的适用性

标准编制过程中针对不同型号的仪器，在不同站点开展了质控实验，所获得的研究结果详实可靠、较为系统全面，基于研究结果本标准所规定的各项指标设置科学、可操作性强，具有普遍适用性，易于全国推广使用。

- d) 与实际操作紧密结合，方便查询使用

本标准在总结不同仪器在实际工作中使用情况的基础上，结合我国颗粒物组分监测的特点和工作要求，根据实际应用需求，拟定规范文本的内容和顺序，对系统验收、运行质控等关键点进行了详细的规定，方便实际工作中查询和使用。

## 4.2 标准制订的技术路线

本标准适用于生态环境监测机构采用连续自动监测方法开展环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子的监测活动，主要技术内容包括：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理与系统组成、技术性能要求、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断、废液处置。

全面调研了目前国内外基于离子色谱法原理的环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测仪器运行和质控的技术指标。在此基础上，调研国内外颗粒物监测方面的规范，借鉴相关规范在技术流程、质量保证和质量控制程序等方面的要求；充分考虑我国实际的 PM<sub>2.5</sub> 污染状况，广泛了解实际环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子监测运维和质控过程中存在的问题，使用主流品牌连续自动离子色谱监测仪器开展实验研究，结合国家大气颗粒物组分监测网运行经验，编制环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范。在征求监测技术人员意见的基础上，进行修改完善，形成征求意见稿。标准制订技术路线图见图 4.1。

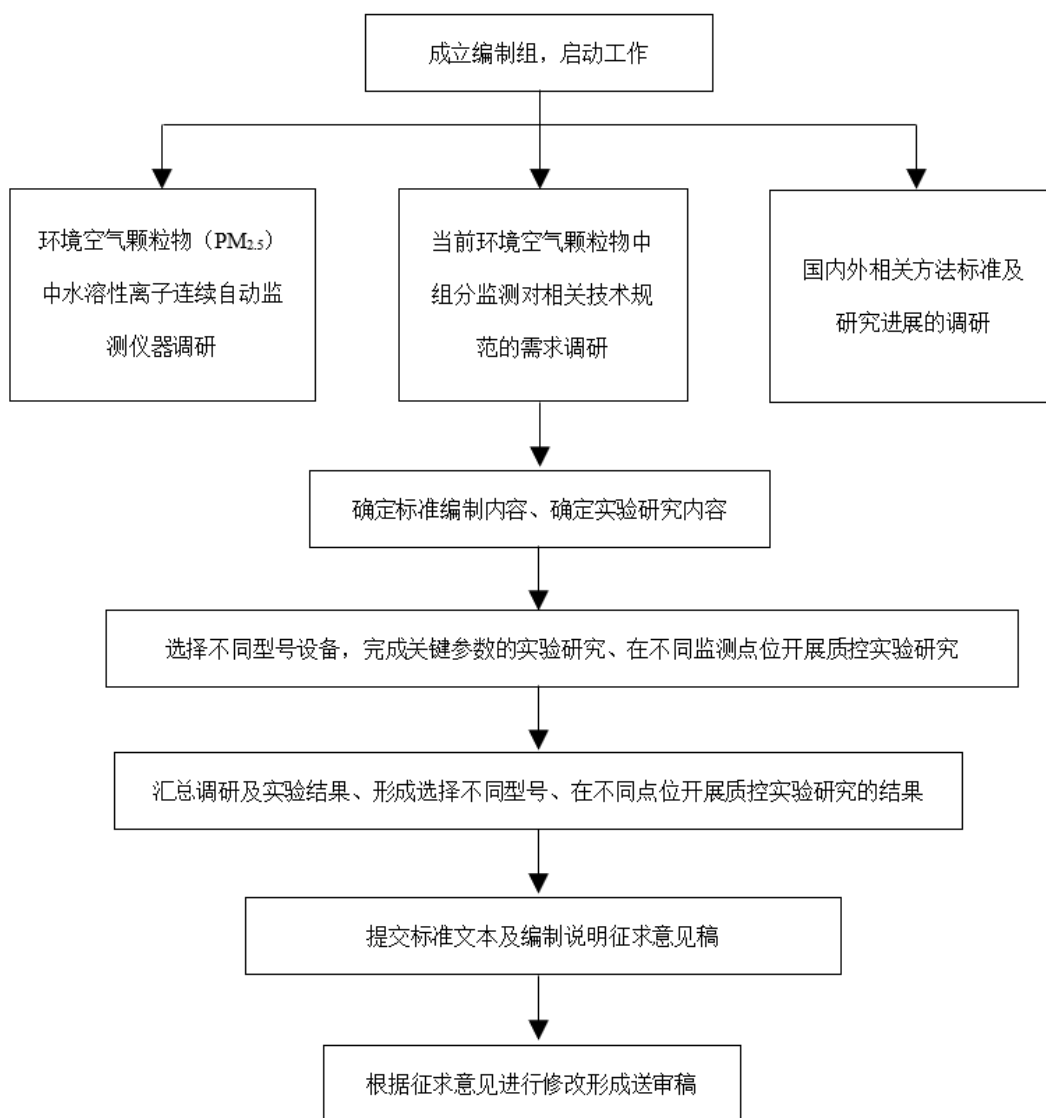


图 4.1 标准制订技术路线图

## 5 标准研究报告

### 5.1 适用范围的确定

本标准规定了环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中水溶性离子连续自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断、废液处置等技术要求。本标准适用于采用离子色谱法的环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中水溶性离子 (Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>) 连续自动监测系统的安装、验收、运行管理与质量控制, 监测指标见表 5.1。根据当地污染特征及仪器性能目标离子可增加 F<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>。

本标准所述的“环境空气颗粒物”特指环境空气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>), 原因如下: (1) PM<sub>2.5</sub> 为影响我国秋、冬季环境空气质量的首要污染物, 开展 PM<sub>2.5</sub> 中化学成分的监测为

PM<sub>2.5</sub>来源解析提供了重要支撑；（2）环境空气颗粒物中以空气动力学当量直径小于 2.5 μm 的颗粒态为主，2.5 μm 以上的比重较小，且 2.5 μm 以上的颗粒物组分主要为矿物质等，监测 PM<sub>10</sub> 化学构成对污染来源分析意义不大；（3）国家要求开展的大气颗粒物组分监测特指对细颗粒物组分的监测，《生态环境监测规划纲要（2020-2035）》明确提出：“颗粒物组分监测覆盖全部 PM<sub>2.5</sub> 超标城市”，国家生态环境监测方案中提出的组分监测工作要求，均为对 PM<sub>2.5</sub> 中组分的监测，本标准针对 PM<sub>2.5</sub> 的组分监测建立相关标准规范，与环境管理需求一致。

表 5.1 监测指标

监测选项	监测指标
必测离子	Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup>
选测离子	F <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup> 、Li <sup>+</sup> 、SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
选测气态因子	HCl、NH <sub>3</sub> 、SO <sub>2</sub> 、HNO <sub>3</sub> 、HNO <sub>2</sub>
选测气态离子	F <sup>-</sup> 、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 、Ca <sup>2+</sup>

目前，环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统可测组分包括 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性离子组分、气态物中水溶性离子组分以及气态因子。基于《2021 年国家生态环境监测方案》等文件要求，及各厂商仪器可测因子，本标准选择 PM<sub>2.5</sub> 中的 8 种水溶性离子为必测指标，其它组分为选测指标。在 PM<sub>2.5</sub> 中的水溶性离子的监测指标筛选中，优先选择在 PM<sub>2.5</sub> 中占比较大及能够表征污染来源特征的指标开展实验研究。其中，二次无机离子 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在 PM<sub>2.5</sub> 中占比较大，是表征污染特征的重要指标，是颗粒物二次转化、吸湿增长的主要贡献者。Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 主要来源于生物质燃烧、扬尘、工业等污染源的一次排放，对相关来源有较强的指征作用，可为分析污染成因提供支撑。其它指标在 PM<sub>2.5</sub> 中占比较小，污染来源指示意义不大。因此，本标准目标离子的确立原则为：

（1）重点关注颗粒物组分中具有重要来源指示意义的水溶性离子种类，Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 均为关键来源组分，且涵盖颗粒物中水溶性组分的主要种类，因此纳入本标准监测指标范围；（2）上述指标使用离子色谱法测定，其中全部阳离子均可通过同一种型号的色谱柱进行分离，全部阴离子也可通过同一种型号的色谱柱进行分离，每小时采集的样品通过一个方法分析即可获得全部指标的监测结果，该方法成熟、稳定，目前已广泛运用于日常监测，监测技术本身可达性较好，推广运用较为容易。因此最终确定 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等 3 种阴离子，Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等 5 种阳离子作为本标准的实验研究对象。

## 5.2 规范性引用文件

本标准主要为环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统的方法原理与系统组成、技术性能要求、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断、废液处置等提供技术依据，环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子为 PM<sub>2.5</sub> 中的一类重要化学成分，连续自动监测系统采集的样品为环境空气颗粒物中的 PM<sub>2.5</sub>，为确保水溶性离子组分监测结果与国家城市空气质量监测站获得的 PM<sub>2.5</sub> 浓度

有较好的匹配性，本标准中的部分内容引用了相关标准，具体包括《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 655-2013）、《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）、《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 800-2016）、《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）等标准的相关内容。

### 5.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 5.3.1 水溶性离子连续自动监测系统 water-soluble continuous automated monitoring system

该术语参考了《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）3.1 术语定义中关于环境空气质量连续自动监测的规定“指采用连续自动监测仪器对环境空气进行连续的样品采集、处理、分析的过程”，将水溶性离子连续自动监测系统规定为“对环境空气颗粒物中水溶性离子进行连续自动的采样、处理、分析的监测系统”。

#### 5.3.2 颗粒物（粒径≤2.5 μm） particulate matter (PM<sub>2.5</sub>)

该术语引用了《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）3.4 中关于颗粒物的规定：指环境空气中空气动力学当量直径≤2.5 μm 的颗粒物，也称细颗粒物。

#### 5.3.3 水溶性阴离子 water-soluble inorganic anions

该术语引用了《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）3.2 中关于水溶性阴离子的规定：指环境空气颗粒物样品，在不加化学试剂的情况下用去离子水溶解的阴离子。本标准测定的水溶性阴离子包括 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

#### 5.3.4 水溶性阳离子 water-soluble inorganic cations

该术语引用了《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 800-2016）3.2 中关于水溶性阳离子的规定：指环境空气颗粒物样品，在不加化学试剂的情况下用去离子水溶解的阳离子。本标准测定的水溶性阳离子包括 Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>。

### 5.4 方法原理与系统组成

#### 5.4.1 方法原理

根据 3.5 中的调研，目前国内运用较为广泛的环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测仪器（MARGA、URG、IGAC、WAGA、GAC）方法原理基本一致，均为湿法吸收分离式分析测试水溶性气体和颗粒物成分，但在分离吸收单元、离子色谱系统等方

面有所不同，详见表 5.2。

表 5.2 各型号仪器原理

仪器	原理
URG	空气样品（包含气体和颗粒物）经切割、采集进入仪器系统后，通过湿式平行板扩散管，气体通过选择性透过膜，进入双氧水吸收液通道，利用气体扩散和氧化还原反应原理被收集，收集液进入气体样品收集注射器中；颗粒物进入蒸汽发生器组件（颗粒物溶蚀器）与水蒸汽混合，经冷凝后的颗粒物收集液进入颗粒物样品收集注射器中。最后，颗粒物样品和气体样品依次进入阴、阳离子色谱系统进行分析，输出测定数据。
MARGA	空气样品（包含气体和颗粒物）经切割、采集进入仪器系统后，通过湿式同心圆管溶蚀器，使用双氧水的稀释溶液对可溶气体进行定量吸收；而颗粒物则通过 WRD，被蒸汽喷射颗粒物收集器（SJAC）捕获。在 1 小时内，通过注射器连续收集来源于 WRD 和 SJAC 的液体样品，将样品和内标（溴化锂）进行脱气和混合后，经由阴、阳离子色谱系统分别进行检测。
IGAC	空气样品（包含气体和颗粒物）经切割、采集进入仪器系统后，通过湿式同心圆管溶蚀器，使用纯水对可溶气体进行定量吸收；而颗粒物则在颗粒物处理器中与饱和水蒸汽混合、吸湿长大，最终通过两阶段捕集的处理方式被分离进入样品收集单元之后，收集到的气体和颗粒物样品水溶液依次进入离子色谱系统中分析阴、阳离子浓度。
WAGA	空气样品（包含气体和颗粒物）经切割、采集进入仪器系统后，通过湿式平行板扩散管，使用纯水对可溶气体进行定量吸收；而颗粒物继续进入一个带蒸汽发生器的颗粒物扩大腔，颗粒物在扩大腔和水蒸汽混合并长大，形成的液滴进入一个撞击式采样器中并被收集下来。收集下来的气体和颗粒物样品分别进入离子色谱系统，分析其中的无机离子含量。
GAC	空气样品（包含气体和颗粒物）经切割、采集进入仪器系统后，通过湿式同心圆管溶蚀器，使用纯水对可溶气体进行定量吸收；而颗粒物则从扩散管穿入蒸汽发生装置，并在扩大腔内吸湿长大，然后进入蛇形冷凝管进行冷却捕集。气体和颗粒物都经过 1 μm 滤头过滤之后通过蠕动泵的作用进入到收集小瓶，最后根据仪器序列进入色谱分析。

经总结，基本的方法原理为：环境空气样品经切割器、采样管进入仪器，通过分离装置（溶蚀器），气体样品被吸收液吸收后进入样品收集单元，颗粒物样品经过高温蒸汽发生器，与水蒸汽混合、吸湿长大、冷凝后再进入样品收集单元。收集后的气体和颗粒物样品分别经过滤器进入阴、阳离子色谱系统，通过内标或外标定量分析其中的水溶性离子含量。

#### 5.4.2 系统组成

根据 3.5 中的调研，目前常见的环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测仪器组成基本一致，均由采样单元、分离吸收单元、样品收集单元、分析单元、废液收集单元、控制单元、淋洗液单元及其他可选配单元等组成，但各型号仪器系统有各自的特点，且在定量方法、吸收液和淋洗液配制、耗材更换要求等方面有所不同，见表 5.3。

表 5.3 各型号仪器系统组成

型号	URG	MARGA	IGAC	WAGA	GAC
采样单元	16.67 L/min, PM <sub>2.5</sub> 切割器				

型号	URG	MARGA	IGAC	WAGA	GAC
分离吸收单元	溶蚀器为湿式平行板扩散管，垂直放置	溶蚀器为湿式同心圆管，水平放置	溶蚀器为湿式同心圆管，垂直放置	溶蚀器为湿式平行板扩散管，垂直放置	溶蚀器为湿式同心圆管，水平放置
样品收集单元	收集装置为收集注射器，样品收集量 9 ml	收集装置为收集注射器，样品收集量 25 ml	收集装置为收集注射器，样品收集量 25 ml	收集装置为 U 形管收集器，样品收集量 25 ml	收集装置为收集小瓶，样品收集量 10 ml
分析单元	采用赛默飞离子色谱组成分析单元	采用自主品牌的离子色谱分析单元	采用赛默飞离子色谱组成分析单元	采用赛默飞离子色谱组成分析单元	采用赛默飞离子色谱组成分析单元
定量方法	外标法	内标法	内标法/外标法	外标法	外标法
内标	/	LiBr	LiBr	/	/
废液收集单元	由废液管和收集容器组成，收集容器的容积应满足至少 7 d 的废液排放量				
控制单元	可实现化学组分的连续分析、控制数据实时传输功能				
淋洗液自动生成单元	有	无	有	有	有
淋洗液	阴离子淋洗液：氢氧化钾溶液； 阳离子淋洗液：甲基磺酸	阴离子淋洗液：碳酸钠+碳酸氢钠； 阳离子淋洗液：甲基磺酸	阴离子淋洗液：碳酸钠； 阳离子淋洗液：甲基磺酸	阴离子淋洗液：碳酸钠+碳酸氢钠； 阳离子淋洗液：甲基磺酸	阴离子淋洗液：氢氧化钾溶液； 阳离子淋洗液：甲基磺酸
吸收液	双氧水	双氧水	去离子水	去离子水	去离子水
抑制器再生液	/	85% 浓磷酸溶液	/	/	/

注：表中“/”代表未使用。

综合各型号仪器系统组成特点，本标准对环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测仪器的系统组成和功能要求规定如下：

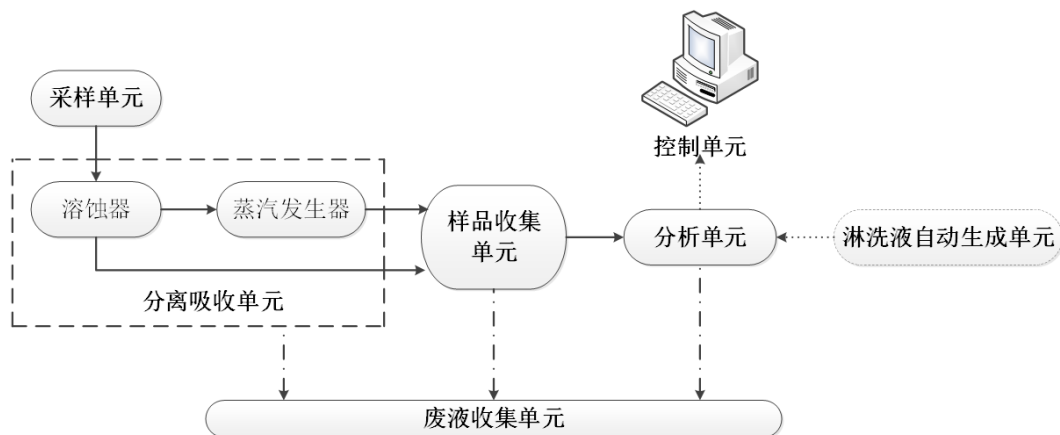


图 5.1 环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统组成示意图

### 5.4.2.1 采样单元

采样单元由采样头、切割器、采样管、流量控制装置、采样泵等组成。主要功能为将环境空气颗粒物进行切割分离，并将气体和颗粒物样品输送至分离吸收单元。

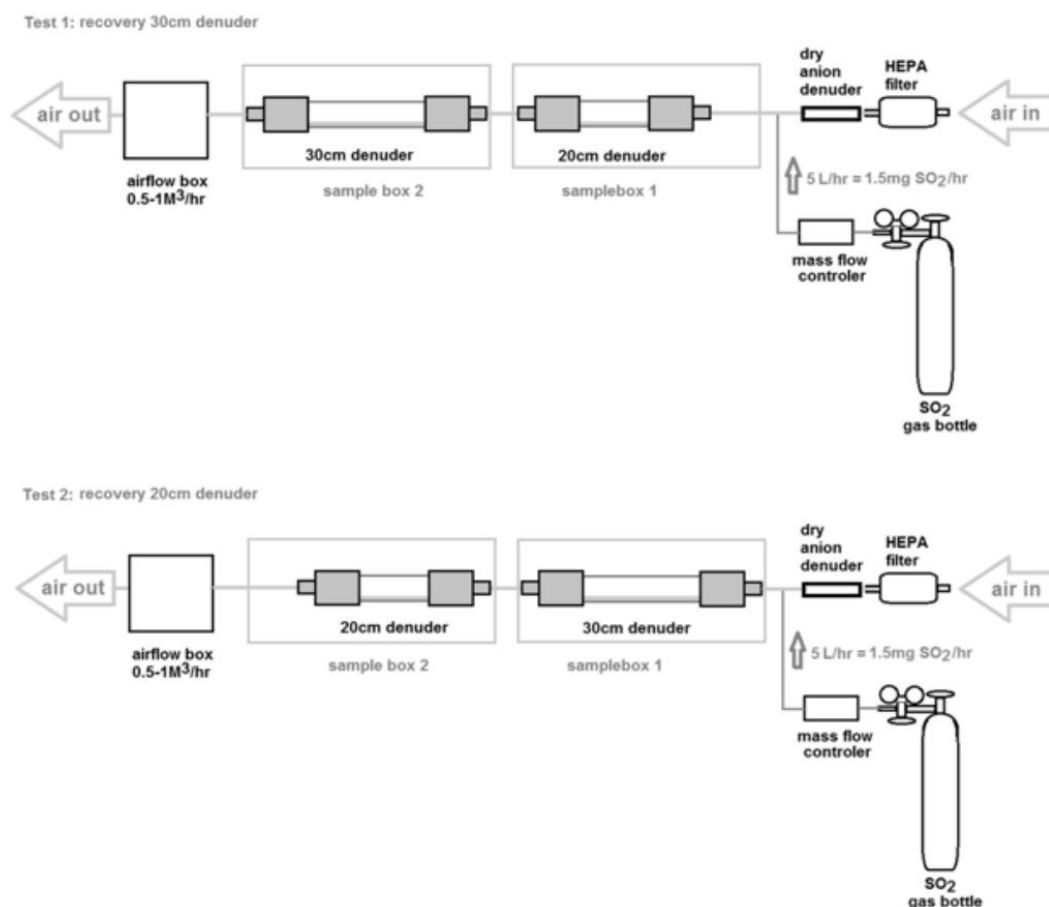
### 5.4.2.2 分离吸收单元

分离吸收单元由溶蚀器、蒸汽发生器、冷凝装置、补液装置、管路、过滤器、泵等组成，用于气体和颗粒物样品的分离和吸收。气体和颗粒物样品通过溶蚀器分离，气体被溶液吸收从而捕集到气态的 HCl、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>（气体捕集效率应≥98%），颗粒物进入蒸汽发生器，吸湿长大后被吸收液吸收（颗粒物捕集效率应≥98%）。吸收液经在线过滤器（孔径应≤1 μm）过滤后进入样品收集单元。

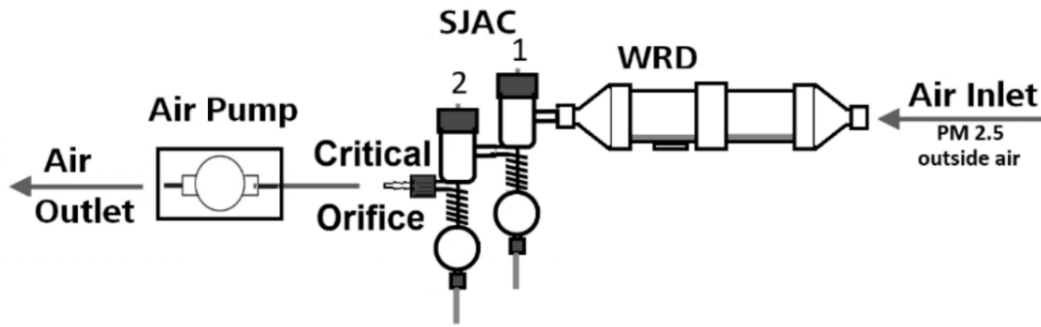
目前，还不具备对各家仪器的颗粒物吸收捕集效率进行量值溯源的能力，仅参考各家仪器研制基础数据。根据厂家提供的捕集效率测定结果，气体捕集效率范围为 98.2%~99.8%；颗粒物捕集效率为 97.6%~99.0%。

以下为各厂家分离吸收单元气体和颗粒物的捕集效率，数据来源于厂家验证数据。

a) MARGA: 以 SO<sub>2</sub> 为例，气体捕集效率在 98.8% 以上，颗粒物捕集效率为 99%，捕集流程图见图 5.2，捕集效率结果见表 5.4。



(a)



(b)

图 5.2 MARGA 气体和颗粒物捕集流程 (a. 气体; b. 颗粒物)

表 5.4 MARGA 气体和颗粒物捕集效率

a. 气体				
气体捕集效率测试结果 1				
流量 (m <sup>3</sup> /h)	溶蚀器 (20 cm) 中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (由 SO <sub>2</sub> 换算) (μg/L)	溶蚀器 (30 cm) 中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/L)	空白溶液中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/L)	捕集效率 (%)
1	2278	37	10	98.8
0.75	2359	20	10	99.6
0.6	2337	14	10	99.8
0.5	2329	13	10	99.9
气体捕集效率测试结果 2				
流量 (m <sup>3</sup> /h)	溶蚀器 (30 cm) 中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (由 SO <sub>2</sub> 换算) (μg/L)	溶蚀器 (20 cm) 中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/L)	空白溶液中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/L)	捕集效率 (%)
1	2340	19	10	99.6
0.75	2360	15	10	99.8
0.6	2359	13	10	99.9
0.5	2361	13	10	99.9
b. 颗粒物				
颗粒物捕集效率测试结果				
流量 (m <sup>3</sup> /h)	SJAC1 中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/L)	SJAC2 中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/L)	空白溶液中 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/L)	捕集效率 (%)
1	511	6	2	99
0.5	486	5	1	99

b) URG: 以 SO<sub>2</sub> 为例, 气体捕集效率在 99.8% 以上, 颗粒物捕集效率在 99% 以上。

气体捕集效率: 使用美国环境保护局认证的零气和稀释二氧化硫校准气体产生浓度为 (57~1429) μg/m<sup>3</sup> 的 SO<sub>2</sub> 气体, 使用 5.5 mmol/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液作为溶蚀器的吸收液, 采用热电的 43C SO<sub>2</sub> 监测仪器分别在溶蚀器的进口和出口测定了 SO<sub>2</sub> 气体的浓度。在所有浓度下, 溶蚀器气体捕集效率都保持在 99.8% 以上。



颗粒物捕集效率：水溶性颗粒物在超饱和蒸汽环境中迅速增长，然后被惯性粒子分离器定量捕集（捕集效率大于 99%），并注入离子色谱系统进行分析。Khlystov 等人在 1992 年采用备用过滤器对空白检查和采样效率的测试进行了详细记录。

c) GAC: 以 SO<sub>2</sub> 为例，气体捕集效率在 98.2% 以上，颗粒物捕集效率在 98.1% 以上。见表 5.5。

表 5.5 GAC 气体和颗粒物捕集效率

a. 气体			
序号	SO <sub>2</sub> 标准气体浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>2</sub> 测量浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	捕集效率 (%)
1	133.11	131.11	98.50
2	133.11	131.35	98.68
3	133.11	131.51	98.80
4	133.11	131.41	98.72
5	133.11	130.98	98.40
6	133.11	131.51	98.80
7	133.11	131.11	98.50
8	133.11	131.35	98.68
9	133.11	130.77	98.24
10	133.11	131.11	98.50
11	133.11	131.43	98.74
12	133.11	130.95	98.40
13	133.11	131.51	98.80
14	133.11	131.17	98.54
15	133.11	131.54	98.82
b. 颗粒物			
序号	颗粒物捕集器测量硫酸铵浓度 (μg/L)	膜样品硫酸铵浓度 (μg/L)	捕集效率 (%)
1	9.83	0.17	98.3
2	9.78	0.19	98.1
3	9.85	0.12	98.7
4	9.79	0.08	99.2
5	9.82	0.16	98.3

d) WAGA: 以 SO<sub>2</sub> 为例，气体捕集效率在 98% 以上，颗粒物捕集效率在 98% 以上，见表 5.6。

表 5.6 WAGA 气体和颗粒物捕集效率

a. 气体		
SO <sub>2</sub> 气体浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	颗粒物浓度 (μg/m <sup>3</sup> )	捕集效率 (%)
174.68	1.60	99.09
170.38	1.23	99.28

a. 气体							
SO <sub>2</sub> 气体浓度 (µg/m <sup>3</sup> )	颗粒物浓度 (µg/m <sup>3</sup> )						捕集效率 (%)
174.43	1.26						99.28
168.44	1.26						99.26
176.35	0.24						99.86
168.10	1.46						99.14
175.28	1.60						99.10
158.14	1.61						98.99
最小值						98.99	
b. 颗粒物							
	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次	最小值
损耗率 (%)	0.41	1.04	1.12	2.19	1.54	0.32	2.19
捕集效率 (%)	99.70	99.32	99.36	98.02	98.51	99.32	98.02

#### 5.4.2.3 样品收集单元

样品收集单元由收集装置、管路、电磁阀等组成。主要功能为通过收集装置（收集注射器或收集小瓶等）分别收集气体和颗粒物样品。各型号仪器样品收集装置和收集量见表 5.7。

表 5.7 各型号仪器样品收集装置和收集量

型号	收集装置	样品收集量 (ml)	
		气体	颗粒物
URG	收集注射器	9	9
MARGA	收集注射器	25	25
IGAC	收集注射器	25	25
WAGA	U 形管收集器	25	25
GAC	收集小瓶	10	10

#### 5.4.2.4 分析单元

分析单元由阴离子色谱系统和阳离子色谱系统组成，包含泵、色谱柱、抑制器、电导检测器等组件，主要实现样品中水溶性离子的定性和定量分析。

目前，国内外连续自动离子色谱的分析单元主要有两种，一是美国赛默飞的在线离子色谱，应用较广泛，本次验证的几家仪器，除万通公司外，均采用赛默飞的离子色谱。二是万通公司的在线离子色谱。不同仪器色谱柱和抑制器有一定的差别，如表 5.8 所示。

表 5.8 各型号仪器分析单元异同

型号	色谱柱材质	抑制器	检测器
URG	阴离子：聚二乙烯基苯/乙基乙烯基	阴离子：Dionex ADRS600 (2 mm)	电导检

型号	色谱柱材质	抑制器	检测器
	苯，具有烷醇季胺官能团 阳离子：聚二乙烯基苯/乙基乙烯基苯，具有羧基及磷酸官能团	阳离子：Dionex CDRS600 (2 mm) 或 SC-CERS500 (2 mm)	测器
MARGA	阴离子：苯乙烯聚乙烯苯聚合物四氨基盐 阳离子：键合羧基的硅胶	三通道连续再生化学抑制器	
IGAC	阴离子：聚二乙烯基苯/乙基乙烯基苯，具有烷醇季胺官能团 阳离子：聚二乙烯基苯/乙基乙烯基苯，具有羧基及磷酸官能团	阴离子：AERS500 或 ADRS-600 (2 mm) 阳离子：CERS500 或 CDRS-600 (2 mm)	
WAGA	阴离子：聚苯乙烯/二乙烯基苯 阳离子：聚二乙烯基苯/乙基乙烯基苯，具有羧基及磷酸官能团	阴离子：ADRS600 (2 mm) 阳离子：CDRS600/SC-CERS500 (2 mm)	
GAC	阴离子：聚苯乙烯/二乙烯基苯，具有烷醇季胺官能团 阳离子：聚二乙烯基苯/乙基乙烯基苯，具有羧基及磷酸官能团	阴离子：ADRS600 (2 mm) 阳离子：CDRS600 (2 mm)	

#### 5.4.2.5 废液收集单元

废液收集单元由废液管和收集容器组成。用于收集分离吸收单元、样品收集单元、分析单元产生的废液。收集容器的容积应满足至少 7 d 的废液排放量。

#### 5.4.2.6 控制单元

控制单元由工控机和分析软件组成，主要实现样品的连续分析和系统的间断工作，可自动形成分析控制序列并具备数据实时传输功能。

#### 5.4.2.7 淋洗液单元

水溶性离子连续自动监测系统可配置淋洗液自动发生器，实现淋洗液的自动配制。不具备淋洗液自动发生器的仪器应人工配制淋洗液，每次配制的淋洗液量应满足至少 7 d 的连续运行。

#### 5.4.2.8 正压排气单元（可选配）

水溶性离子连续自动监测系统可选配正压排气单元，以防止淋洗液抽空后气体进入高压平流泵，保护高压平流泵的正常工作的。

#### 5.4.2.9 快速气体抽取单元（可选配）

水溶性离子连续自动监测系统可选配快速气体抽取单元，用于消除吸收液中溶解的气体，提高柱效和分离度。

#### 5.4.2.10 高频脉冲漏液遥感检测报警单元（可选配）

水溶性离子连续自动监测系统可选配高频脉冲漏液遥感检测报警单元，该单元利用高频脉冲信号遥感检测离子色谱系统漏液情况，及时报警，提醒停机保护。

### 5.5 技术性能要求

#### 5.5.1 温度测量示值误差

测量方法应满足 HJ 655-2013 的相关要求，测量示值误差应在±2℃范围内。

#### 5.5.2 大气压测量示值误差

测量方法应满足 HJ 655-2013 的相关要求，测量示值误差应在±1 kPa 范围内。

#### 5.5.3 采样流量

测量方法应满足 HJ 655-2013 的相关要求，平均流量偏差应在±5%范围内；流量相对标准偏差应≤2%；平均流量示值误差应在±2%范围内。HJ 655 中规定平均流量示值误差应≤2%。

#### 5.5.4 检出限和测定下限

##### 5.5.4.1 确定方法和验证数据

针对 5 种型号仪器（URG、IGAC、GAC、MARGA、WAGA，下述为型号 1~型号 5，未按序号对应），采用离线手动进样方式进行 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>的检出限和测定下限指标测试。

待测仪器运行稳定后，以实验室纯水为空白样品，加入一定量的目标离子混合标准溶液，配制浓度为估计方法检出限值 3~5 倍的标准溶液，将标准溶液手动注入仪器的分析系统进行  $n$  ( $n \geq 7$ ) 次平行测定。按公式（1）计算仪器检出限。仪器测定下限为仪器检出限的 4 倍。

$$MDL_1 = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (1)$$

式中：MDL<sub>1</sub>——仪器检出限，mg/L；

$n$ ——标准溶液的平行测定次数，( $n \geq 7$ )；

$S$ —— $n$  次平行测定的标准偏差，mg/L；

$t$ ——自由度为  $n-1$ ，置信度为 99% 时的  $t$  分布（单侧）。

其中，当自由度为  $n-1$ ，置信度为 99%，当  $n$  为 7 时， $t_{(n-1,0.99)}=3.143$ 。

方法检出限（MDL<sub>2</sub>）计算方法：根据样品采样体积、定容体积、仪器检出限，按公式（2）计算方法检出限。方法测定下限为方法检出限的 4 倍。

$$MDL_2 = MDL_1 \times \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

式中：MDL<sub>2</sub>——方法检出限，μg/m<sup>3</sup>；

MDL<sub>1</sub>——仪器检出限，mg/L；

$V_0$ ——定容体积, ml;

$V$ ——采样体积(工况), 有分流比的仪器应按照实际进样体积计算,  $m^3$ 。

各型号仪器测量结果见表 5.9~表 5.13。

表 5.9 型号 1 仪器水溶性离子检出限和测定下限测量结果

目标离子		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
测试浓度 (mg/L)		0.0101	0.0100	0.0101	0.0099	0.0099	0.0102	0.0102	0.0099
平行测定次数	1	0.0126	0.0110	0.0105	0.0103	0.0104	0.0086	0.0116	0.0092
	2	0.0111	0.0107	0.0112	0.0110	0.0106	0.0114	0.0106	0.0113
	3	0.0111	0.0099	0.0107	0.0104	0.0101	0.0108	0.0100	0.0098
	4	0.0123	0.0111	0.0119	0.0094	0.0115	0.0108	0.0099	0.0101
	5	0.0124	0.0103	0.0136	0.0085	0.0106	0.0109	0.0105	0.0097
	6	0.0122	0.0085	0.0144	0.0092	0.0116	0.0126	0.0111	0.0084
	7	0.0128	0.0083	0.0105	0.0084	0.0108	0.0103	0.0100	0.0092
平均值 (mg/L)		0.0121	0.0100	0.0118	0.0096	0.0108	0.0108	0.0105	0.0097
标准偏差 (mg/L)		0.00069	0.0011	0.0016	0.00099	0.00056	0.0012	0.00064	0.00091
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
采样体积 (L)		1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2
定容体积 (ml)		25	25	25	25	25	25	25	25
进样量 (μl)		阴离子: 250 μl; 阳离子: 500 μl							
仪器检出限 (mg/L)		0.003	0.004	0.006	0.004	0.002	0.004	0.003	0.003
仪器测定下限 (mg/L)		0.012	0.016	0.024	0.016	0.008	0.016	0.012	0.012
方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.06	0.09	0.2	0.08	0.05	0.1	0.06	0.08
方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.24	0.36	0.8	0.32	0.2	0.4	0.24	0.32

表 5.10 型号 2 仪器水溶性离子检出限和测定下限测量结果

目标离子		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
测试浓度 (mg/L)		0.0049	0.0050	0.0049	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048	0.0048
平行测定次数	1	0.0053	0.0049	0.0045	0.0037	0.0057	0.0059	0.0053	0.0045
	2	0.0049	0.0041	0.0059	0.0058	0.0048	0.0048	0.0048	0.0038
	3	0.0047	0.0054	0.0048	0.0037	0.0038	0.0035	0.0037	0.0048
	4	0.0041	0.0046	0.0049	0.0048	0.0049	0.0052	0.0048	0.0047
	5	0.0048	0.0051	0.0057	0.0058	0.0039	0.0049	0.0059	0.0058
	6	0.0042	0.0061	0.0048	0.0044	0.0055	0.0045	0.0057	0.0048
	7	0.0055	0.0050	0.0037	0.0063	0.0053	0.0059	0.0046	0.0047
平均值 (mg/L)		0.0048	0.0050	0.0049	0.0049	0.0048	0.0050	0.0050	0.0047
标准偏差 (mg/L)		0.00052	0.00063	0.00074	0.0011	0.00075	0.00084	0.00074	0.00059
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
采样体积 (L)		180	180	180	180	180	180	180	180
定容体积 (ml)		9	9	9	9	9	9	9	9
进样量 (μl)		100							

目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
仪器检出限 (mg/L)	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002
仪器测定下限 (mg/L)	0.008	0.008	0.012	0.016	0.012	0.012	0.012	0.008
方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> )	0.09	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )	0.36	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4

表 5.11 型号 3 仪器水溶性离子检出限和测定下限测量结果

目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
测试浓度 (mg/L)	0.0025	0.0050	0.0050	0.0015	0.0050	0.0040	0.0015	0.0015
平行测定次数	1	0.0039	0.0029	0.0017	0.0020	0.0043	0.0027	0.0012
	2	0.0042	0.0030	0.0041	0.0017	0.0051	0.0045	0.0015
	3	0.0048	0.0027	0.0055	0.0005	0.0050	0.0051	0.0020
	4	0.0041	0.0022	0.0052	0.0014	0.0025	0.0040	0.0008
	5	0.0043	0.0054	0.0041	0.0025	0.0036	0.0017	0.0021
	6	0.0047	0.0027	0.0038	0.0020	0.0047	0.0038	0.0017
	7	0.0042	0.0057	0.0041	0.0009	0.0041	0.0050	0.0021
平均值 (mg/L)	0.0043	0.0035	0.0041	0.0016	0.0042	0.0038	0.0016	0.0014
标准偏差 (mg/L)	0.00032	0.0014	0.0012	0.00069	0.00091	0.0012	0.00050	0.00073
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
采样体积 (L)	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2	1000.2
定容体积 (ml)	25	25	25	25	25	25	25	25
进样量 (μl)	50							
仪器检出限 (mg/L)	0.002	0.005	0.004	0.003	0.003	0.004	0.002	0.003
仪器测定下限 (mg/L)	0.008	0.02	0.016	0.012	0.012	0.016	0.008	0.012
方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> )	0.03	0.2	0.1	0.06	0.08	0.1	0.04	0.06
方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )	0.12	0.8	0.4	0.24	0.32	0.4	0.16	0.24

表 5.12 型号 4 仪器水溶性离子检出限和测定下限测量结果

目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
测试浓度 (mg/L)	0.0150	0.0250	0.0250	0.0050	0.0100	0.0050	0.0050	0.0050
平行测定次数	1	0.0151	0.0279	0.0300	0.0027	0.0110	0.0053	0.0030
	2	0.0157	0.0284	0.0309	0.0040	0.0120	0.0053	0.0060
	3	0.0160	0.0287	0.0300	0.0030	0.0090	0.0015	0.0045
	4	0.0153	0.0282	0.0304	0.0070	0.0120	0.0048	0.0052
	5	0.0158	0.0310	0.0270	0.0051	0.0080	0.0048	0.0056
	6	0.0161	0.0290	0.0290	0.0047	0.0110	0.0047	0.0032
	7	0.0160	0.0286	0.0305	0.0049	0.0100	0.0046	0.0048
平均值 (mg/L)	0.0157	0.0288	0.0297	0.0045	0.0104	0.0044	0.0046	
标准偏差 (mg/L)	0.00038	0.0010	0.0013	0.0014	0.0015	0.0013	0.0011	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	

目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
采样体积 (L)	480	480	480	480	480	480	480	480
定容体积 (ml)	25	25	25	25	25	25	25	25
进样量 (μl)	100							
仪器检出限 (mg/L)	0.002	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.002
仪器测定下限 (mg/L)	0.008	0.016	0.02	0.02	0.02	0.02	0.016	0.008
方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> )	0.07	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.07
方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )	0.28	0.8	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	0.28

表 5.13 型号 5 仪器水溶性离子检出限和测定下限测量结果

目标离子		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
测试浓度 (mg/L)		0.0025	0.0049	0.0049	0.0013	0.0051	0.0038	0.0013	0.0013
平行测定次数	1	0.0029	0.0058	0.0053	0.0027	0.0054	0.0025	0.0009	0.0015
	2	0.0033	0.0037	0.0043	0.0020	0.0061	0.0035	0.0015	0.0021
	3	0.0035	0.0053	0.0050	0.0007	0.0049	0.0040	0.0020	0.0019
	4	0.0020	0.0056	0.0037	0.0009	0.0057	0.0036	0.0008	0.0008
	5	0.0029	0.0045	0.0053	0.0014	0.0041	0.0027	0.0023	0.0015
	6	0.0028	0.0057	0.0059	0.0020	0.0058	0.0031	0.0015	0.0009
	7	0.0034	0.0059	0.0041	0.0025	0.0045	0.0053	0.0013	0.0018
平均值 (mg/L)		0.0030	0.0052	0.0048	0.0017	0.0052	0.0035	0.0015	0.0015
标准偏差 (mg/L)		0.00051	0.00082	0.00079	0.00077	0.00074	0.00094	0.00054	0.00049
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
采样体积 (L)		250	250	250	250	250	250	250	250
定容体积 (ml)		10	10	10	10	10	10	10	10
进样量 (μl)		25							
仪器检出限 (mg/L)		0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002
仪器测定下限 (mg/L)		0.008	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.008	0.008
方法检出限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.07	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.07	0.07
方法测定下限 (μg/m <sup>3</sup> )		0.28	0.8	0.4	0.4	0.4	0.8	0.28	0.28

#### 5.5.4.2 本标准规定的检出限和测定下限

各型号仪器水溶性离子检出限测量结果如表 5.14:

表 5.14 各型号仪器水溶性离子检出限测量结果

目标离子		Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
仪器检出限 (mg/L)	型号 1	0.003	0.004	0.006	0.004	0.002	0.004	0.003	0.003
	型号 2	0.002	0.002	0.003	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002
	型号 3	0.002	0.005	0.004	0.003	0.003	0.004	0.002	0.003
	型号 4	0.002	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.002
	型号 5	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002

	最大值	0.003	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003
方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	型号 1	0.06	0.09	0.2	0.08	0.05	0.1	0.06	0.08
	型号 2	0.09	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	型号 3	0.03	0.2	0.1	0.06	0.08	0.1	0.04	0.06
	型号 4	0.07	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.07
	型号 5	0.07	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.07	0.07
	最大值	0.09	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1

综上,各厂家仪器检出限范围:  $\text{Cl}^-$ 检出限范围 0.002 mg/L~0.003 mg/L,  $\text{NO}_3^-$ 检出限范围 0.002 mg/L~0.005 mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$ 检出限范围 0.003 mg/L~0.006 mg/L,  $\text{Na}^+$ 检出限范围 0.003 mg/L~0.005 mg/L,  $\text{NH}_4^+$ 检出限范围 0.002 mg/L~0.005 mg/L,  $\text{K}^+$ 检出限范围 0.003 mg/L~0.005 mg/L,  $\text{Mg}^{2+}$ 检出限范围 0.002 mg/L~0.004 mg/L,  $\text{Ca}^{2+}$ 检出限范围 0.002 mg/L~0.003 mg/L。

根据各型号仪器采样体积和进样量,换算出的方法检出限范围:  $\text{Cl}^-$ 检出限范围 0.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NO}_3^-$ 检出限范围 0.09  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 检出限范围 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Na}^+$ 检出限范围 0.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{NH}_4^+$ 检出限范围 0.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{K}^+$ 检出限范围 0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 检出限范围 0.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 检出限范围 0.06  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

本标准对环境空气样品采样体积 $\leq 1\text{ m}^3$ (工况),定容体积 $\leq 25\text{ ml}$ ,进样体积 $\leq 500\ \mu\text{l}$ 时,水溶性离子连续自动监测系统测定 8 种水溶性离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )的方法检出限和方法测定下限规定如表 5.15。

表 5.15 8 种水溶性离子的检出限和测定下限

目标离子	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
仪器检出限 (mg/L)	0.003	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003
方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.09	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1
方法测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	0.36	0.8	1.2	1.2	1.2	1.2	0.8	0.4

## 5.5.5 校准曲线绘制

### 5.5.5.1 确定方法和验证数据

校准曲线浓度点的确定:根据国家大气颗粒物组分监测网以及河南省大气综合观测网近三年实际监测结果,针对  $\text{PM}_{2.5}$  浓度较低的春、夏季时段(优-良)、 $\text{PM}_{2.5}$  浓度中等情况(良-轻度污染)、 $\text{PM}_{2.5}$  浓度较高的秋、冬季时段(轻度-严重污染),分别设定校准曲线浓度范围,进行线性测试。

- a) 低浓度曲线: 0.0 mg/L 至 0.2 mg/L (浓度 1~浓度 7),大致对应环境空气中水溶性离子 0.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,适用于  $\text{PM}_{2.5}$  浓度较低的春、夏季时段。
- b) 中低浓度曲线: 0.0 mg/L 至 1.0 mg/L (浓度 1~浓度 8),大致对应环境空气中水



溶性离子  $0.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，适用于  $\text{PM}_{2.5}$  浓度中等情况。

- c) 高浓度曲线： $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  三种离子浓度范围从  $0.0 \text{ mg}/\text{L}$  至  $4.0 \text{ mg}/\text{L}$ （浓度 1~浓度 8），大致对应环境空气中水溶性离子  $0.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，适用于  $\text{PM}_{2.5}$  浓度较高的秋、冬季时段。其它离子浓度范围设置同 b) 中低浓度曲线。

根据被测样品的浓度移取阳离子标准使用液和阴离子标准使用液，分别配制成对应校准曲线，阴离子曲线为 3 种阴离子的混合标准溶液、阳离子曲线为 5 种阳离子混合标准溶液。设置仪器为手动进样，以离子色谱仪测定得到的响应峰面积（或峰高）为纵坐标，以各离子的理论浓度为横坐标，用最小二乘法计算校准曲线的回归方程，绘制校准曲线。根据厂家离子色谱的实际测定情况，低浓度曲线中型号 3 的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ，型号 4、5 的  $\text{NH}_4^+$ ；中浓度标准曲线中型号 3 的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ，型号 4 和型号 5 的  $\text{NH}_4^+$ ；高浓度标准曲线中型号 3、4、5 的  $\text{NH}_4^+$ ，均选用了二次拟合的方法。测试的浓度点选择见表 5.16~表 5.18，各型号仪器测量结果见表 5.19~表 5.33。

表 5.16 低浓度校准曲线浓度点设置

目标离子	浓度 1 (mg/L)	浓度 2 (mg/L)	浓度 3 (mg/L)	浓度 4 (mg/L)	浓度 5 (mg/L)	浓度 6 (mg/L)	浓度 7 (mg/L)
$\text{Cl}^-$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
$\text{NO}_3^-$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
$\text{SO}_4^{2-}$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
$\text{Na}^+$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
$\text{NH}_4^+$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
$\text{K}^+$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
$\text{Mg}^{2+}$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000
$\text{Ca}^{2+}$	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000

表 5.17 中低浓度校准曲线浓度点设置

目标离子	浓度 1 (mg/L)	浓度 2 (mg/L)	浓度 3 (mg/L)	浓度 4 (mg/L)	浓度 5 (mg/L)	浓度 6 (mg/L)	浓度 7 (mg/L)	浓度 8 (mg/L)
$\text{Cl}^-$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000
$\text{NO}_3^-$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000
$\text{SO}_4^{2-}$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000
$\text{Na}^+$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000
$\text{NH}_4^+$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000
$\text{K}^+$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000
$\text{Mg}^{2+}$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000
$\text{Ca}^{2+}$	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000

表 5.18 高浓度校准曲线浓度点设置

目标离子	浓度 1 (mg/L)	浓度 2 (mg/L)	浓度 3 (mg/L)	浓度 4 (mg/L)	浓度 5 (mg/L)	浓度 6 (mg/L)	浓度 7 (mg/L)	浓度 8 (mg/L)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0000	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	2.5000	4.0000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0000	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	2.5000	4.0000
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0000	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	2.5000	4.0000

表 5.19 型号 1 低浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	r
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	5.03	10.05	20.16	50.34	100.59	201.64	-0.8513	1.4486	0.9999
	响应峰面积	0.00	6.34	12.15	28.61	73.25	144.08	291.40			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	5.02	10.04	20.14	50.29	100.50	201.46	-0.5928	0.7509	0.9999
	响应峰面积	0.00	2.72	6.65	14.57	37.72	74.26	150.88			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	5.03	10.05	20.16	50.34	100.59	201.64	0.6025	1.0188	0.9998
	响应峰面积	1.73	6.66	9.19	20.57	52.27	102.60	206.29			
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	4.99	9.92	19.93	50.02	99.48	200.84	0.7155	4.7549	0.9999
	响应峰面积	0.00	22.13	47.50	95.26	238.96	480.11	952.52			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	4.97	9.89	19.86	49.86	99.17	200.20	6.6838	5.7509	0.9999
	响应峰面积	0.00	43.04	61.22	119.80	297.12	576.14	1157.56			
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	5.12	10.18	20.45	51.33	102.08	206.08	2.5061	2.5394	0.9998
	响应峰面积	0.00	12.94	27.83	62.05	134.66	256.35	527.38			
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	5.13	10.20	20.49	51.44	102.31	206.54	5.2889	8.7072	0.9999
	响应峰面积	0.00	54.02	95.91	187.01	453.02	889.79	1806.35			
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点(μg/L)	0.00	4.98	9.90	19.88	49.90	99.24	200.34	7.9888	5.4171	0.9996
	响应峰面积	0.42	31.84	53.62	115.50	293.23	559.70	1083.02			

注：型号 1 为内标法定量，响应浓度为内标法测定得到。

表 5.20 型号 2 低浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	<i>r</i>
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	-0.0007	3.9842	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0208	0.0407	0.0793	0.1984	0.3976	0.8052			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0505	0.1006	0.2017	-0.0012	2.2197	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0106	0.0223	0.0426	0.1089	0.2212	0.4475			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	-0.0078	2.7750	0.9996
	响应峰面积	0.0000	0.0094	0.0208	0.0454	0.1240	0.2665	0.5571			
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0198	0.0506	0.1004	0.1985	-0.0127	3.5970	0.9989
	响应峰面积	0.0007	0.0129	0.0261	0.0540	0.1530	0.3341	0.7129			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0198	0.0504	0.1001	0.1978	-0.0115	4.2492	0.9992
	响应峰面积	0.0022	0.0175	0.0331	0.0675	0.1862	0.4010	0.8399			
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0052	0.0103	0.0203	0.0519	0.1030	0.2036	-0.0119	1.6273	0.9960
	响应峰面积	0.0000	0.0026	0.0073	0.0181	0.0590	0.1411	0.3303			
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0052	0.0103	0.0204	0.0520	0.1032	0.2041	-0.0220	5.8900	0.9987
	响应峰面积	0.0000	0.0220	0.0455	0.0931	0.2564	0.5535	1.2035			
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点(mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0198	0.0505	0.1001	0.1980	-0.0056	3.3208	0.9991
	响应峰面积	0.0000	0.0179	0.0329	0.0603	0.1488	0.3115	0.6626			

表 5.21 型号 3 低浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	<i>r</i>
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0503	0.1002	0.2008	-0.0018	2.2240	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0093	0.0200	0.0417	0.1093	0.2223	0.4445			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0202	0.0503	0.1001	0.2006	-0.0009	1.2223	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0054	0.0119	0.0234	0.0596	0.1203	0.2451			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0503	0.1002	0.2008	-0.0013	1.5517	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0063	0.0149	0.0293	0.0760	0.1538	0.3108			

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	<i>r</i>
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0099	0.0200	0.0500	0.1002	0.2001	-0.0072	2.2395	0.9997
	响应峰面积	0.0000	0.0036	0.0142	0.0345	0.1037	0.2117	0.4442			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0099	0.0199	0.0499	0.0999	0.1995	0.0088	2.4512	0.9997
	响应峰面积	0.0008	0.0235	0.0350	0.0577	0.1342	0.2564	0.4955			
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0051	0.0102	0.0205	0.0513	0.1028	0.2053	-0.0043	1.2029	0.9997
	响应峰面积	0.0000	0.0018	0.0073	0.0187	0.0553	0.1187	0.2438			
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0051	0.0102	0.0205	0.0514	0.1031	0.2058	-0.0098	3.1064	0.9997
	响应峰面积	0.0000	0.0051	0.0199	0.0486	0.1437	0.3149	0.6294			
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0099	0.0199	0.0499	0.1000	0.1996	-0.0009	1.9480	0.9999
	响应峰面积	0.0004	0.0082	0.0184	0.0359	0.0965	0.1953	0.3873			

表 5.22 型号 4 低浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	曲率	<i>r</i>
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	-0.0068	3.3909	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0094	0.0254	0.0597	0.1597	0.3308	0.6732				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.0017	1.8722	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0118	0.0195	0.0399	0.0957	0.1904	0.3752				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.0039	2.5203	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0168	0.0295	0.0548	0.1321	0.2582	0.5062				
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	-0.0022	5.2281	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0223	0.0484	0.0991	0.2636	0.5217	1.0422				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.0097	6.2794	8.3600	0.9976
	响应峰面积	0.0000	0.0433	0.0742	0.1367	0.3075	0.5480	0.9323				

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	曲率	r
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	-0.0197	3.1994	/	0.9986
	响应峰面积	0.0000	0.0024	0.0100	0.0361	0.1219	0.2955	0.6279				
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	-0.0022	10.2419	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0534	0.0980	0.1958	0.5096	1.0261	2.0449				
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.0083	6.2839	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0442	0.0734	0.1343	0.3205	0.6428	1.2623				

注：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>使用二次拟合。

表 5.23 型号 5 低浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	曲率	r
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	-0.0008	1.0965	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0053	0.0102	0.0216	0.0533	0.1089	0.2212				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0505	0.1006	0.2017	-0.0006	0.6022	/	0.9998
	响应峰面积	0.0000	0.0030	0.0055	0.0117	0.0289	0.0584	0.1218				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	-0.0004	0.8152	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0040	0.0078	0.0161	0.0404	0.0812	0.1645				
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0198	0.0506	0.1004	0.1985	-0.0011	0.9237	/	0.9998
	响应峰面积	0.0008	0.0039	0.0079	0.0167	0.0441	0.0906	0.1832				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0198	0.0504	0.1001	0.1978	0.0005	1.2443	-	0.7101
	响应峰面积	0.0000	0.0071	0.0126	0.0252	0.0617	0.1176	0.2189				
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0052	0.0103	0.0203	0.0519	0.1030	0.2036	-0.0007	0.5381	/	0.9998

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	截距	斜率	曲率	r
	响应峰面积	0.0002	0.0022	0.0044	0.0097	0.0264	0.0558	0.1086				
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0052	0.0103	0.0204	0.0520	0.1032	0.2041	-0.0028	1.8859	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0082	0.0167	0.0352	0.0921	0.1890	0.3843				
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0050	0.0100	0.0198	0.0505	0.1001	0.1980	-0.0004	1.1772	/	0.9998
	响应峰面积	0.0023	0.0058	0.0115	0.0224	0.0571	0.1152	0.2344				

注：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>使用二次拟合。

表 5.24 型号 1 中浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	r
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	10.05	20.16	50.34	100.20	201.60	503.70	1010.00	-10.4440	1.5665	0.9996
	响应峰面积	0.00	12.15	28.61	73.25	144.10	291.40	747.10	1590.00			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	10.04	20.14	50.29	100.10	201.50	503.30	1009.00	-2.0740	0.7731	0.9999
	响应峰面积	0.00	6.65	14.57	37.72	74.26	150.90	383.50	780.30			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	10.05	20.16	50.34	100.20	201.60	503.70	1010.00	-1.9744	1.0530	0.9999
	响应峰面积	1.73	9.19	20.57	52.27	102.60	206.30	523.00	1065.00			
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	9.92	19.93	50.02	99.48	200.80	502.40	1005.00	-14.6312	4.8372	0.9995
	响应峰面积	0.00	47.50	95.26	239.00	480.10	952.50	2292.00	4907.00			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	9.89	19.86	49.86	99.17	200.20	500.80	1002.00	-10.0139	5.8505	0.9997
	响应峰面积	0.00	61.22	119.80	297.10	576.10	1158.00	2812.00	5905.00			
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	10.18	20.45	51.33	102.10	206.10	515.50	1031.00	-3.6162	2.5912	0.9998
	响应峰面积	0.00	27.83	62.05	134.70	256.40	527.40	1293.00	2688.00			

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	<i>r</i>
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	10.20	20.49	51.44	102.30	206.50	516.70	1034.00	-27.2780	9.0113	0.9998
	响应峰面积	0.62	95.91	187.00	453.00	889.80	1806.00	4474.00	9372.00			
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (μg/L)	0.00	9.90	19.88	49.90	99.24	200.30	501.10	1003.00	-3.8368	5.5520	0.9999
	响应峰面积	0.42	53.62	115.50	293.20	559.70	1083.00	2727.00	5593.00			

注：型号 1 相应浓度为内标法测定得到。

表 5.25 型号 2 中浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	<i>r</i>
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	0.5025	1.0026	-0.0027	4.0103	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0407	0.0793	0.1984	0.3976	0.8052	2.0105	4.0196			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0101	0.0202	0.0505	0.1006	0.2017	0.5021	1.0017	-0.0036	2.2566	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0223	0.0426	0.1089	0.2212	0.4475	1.1287	2.2584			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	0.5025	1.0026	-0.0185	2.9369	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0208	0.0454	0.1240	0.2665	0.5571	1.4503	2.9342			
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0198	0.0506	0.1004	0.1985	0.5017	0.9929	-0.0498	4.1283	0.9995
	响应峰面积	0.0007	0.0261	0.0540	0.1530	0.3341	0.7129	1.9650	4.0916			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0198	0.0504	0.1001	0.1978	0.5001	0.9897	-0.0275	4.5056	0.9999
	响应峰面积	0.0022	0.0331	0.0675	0.1862	0.4010	0.8399	2.2284	4.4378			
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0103	0.0203	0.0519	0.1030	0.2036	0.5148	1.0188	-0.0462	2.1060	0.9985
	响应峰面积	0.0000	0.0073	0.0181	0.0590	0.1411	0.3303	0.9845	2.1393			
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0103	0.0204	0.0520	0.1032	0.2041	0.5159	1.0211	-0.1040	7.0340	0.9993

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	<i>r</i>
	响应峰面积	0.0000	0.0455	0.0931	0.2564	0.5535	1.2035	3.3964	7.1743			
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0198	0.0505	0.1001	0.1980	0.5004	0.9904	-0.0626	4.1073	0.9987
	响应峰面积	0.0000	0.0329	0.0603	0.1488	0.3115	0.6626	1.8766	4.0836			

表 5.26 型号 3 中浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	<i>r</i>
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0101	0.0202	0.0503	0.1002	0.2008	0.5038	1.0099	0.0005	2.0500	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0200	0.0417	0.1058	0.2103	0.4134	1.0226	2.0753				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0202	0.0503	0.1001	0.2006	0.5034	1.0090	-0.0030	1.2881	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0103	0.0230	0.0617	0.1196	0.2543	0.6524	1.2941				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0101	0.0202	0.0503	0.1002	0.2008	0.5038	1.0099	-0.0109	1.6523	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0065	0.0228	0.0735	0.1531	0.3177	0.8030	1.6677				
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0099	0.0200	0.0500	0.1002	0.2001	0.5016	1.0051	-0.0220	2.4393	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0108	0.0292	0.0941	0.2117	0.4502	1.1914	2.4392				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0099	0.0199	0.0499	0.0999	0.1995	0.5000	1.0019	0.0091	2.4211	0.6731	0.9997
	响应峰面积	0.0008	0.0231	0.0520	0.1324	0.2596	0.4815	1.0354	1.7622				



目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	r
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0102	0.0205	0.0513	0.1028	0.2053	0.5147	1.0313	- 0.0133	1.3663	0.1970	0.9998
	响应峰面积	0.0000	0.0051	0.0143	0.0499	0.1193	0.2674	0.7520	1.6032				
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0102	0.0205	0.0514	0.1031	0.2058	0.5158	1.0336	- 0.0379	3.8862	0.3652	0.9998
	响应峰面积	0.0000	0.0149	0.0399	0.1411	0.3381	0.7571	2.0906	4.3634				
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0099	0.0199	0.0499	0.1000	0.1996	0.5003	1.0026	- 0.0274	2.3724	0.3627	0.9997
	响应峰面积	0.0004	0.0090	0.0212	0.0764	0.1878	0.4400	1.2749	2.7107				

注：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>使用二次拟合。

表 5.27 型号 4 中浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	r
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	- 0.0352	3.7850	/	0.9996
	响应峰面积	0.0000	0.0254	0.0597	0.1597	0.3308	0.6732	1.7937	3.7917				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	- 0.0043	1.9638	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0195	0.0399	0.0957	0.1904	0.3752	0.9714	1.9651				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	- 0.0005	2.5857	/	0.9999

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	r
	响应峰面积	0.0000	0.0295	0.0548	0.1321	0.2582	0.5062	1.2868	2.5898				
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	- 0.0112	5.3195	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0484	0.0991	0.2636	0.5217	1.0422	2.6044	5.3318				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	0.0540	4.5642	1.8794	0.9990
	响应峰面积	0.0000	0.0742	0.1367	0.3075	0.5480	0.9323	1.8158	2.7491				
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	- 0.0265	3.3624	/	0.9998
	响应峰面积	0.0000	0.0100	0.0361	0.1219	0.2955	0.6279	1.6975	3.3206				
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	- 0.0047	10.345 0	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0980	0.1958	0.5096	1.0261	2.0449	5.2152	10.321				
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	- 0.0011	6.4080	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0734	0.1343	0.3205	0.6428	1.2623	3.1870	6.4178				
注：NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 使用二次拟合。													

表 5. 28 型号 5 中浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	r
Cl <sup>-</sup>	校准曲线浓度	0.0000	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	0.5025	1.0026	- 0.0030	1.1303	/	0.9999

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	r
	点 (mg/L)												
	响应峰面积	0.0000	0.0109	0.0216	0.0533	0.1089	0.2212	0.5615	1.1329				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0101	0.0202	0.0505	0.1006	0.2017	0.5021	1.0017	-0.0016	0.6126	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0057	0.0117	0.0289	0.0584	0.1218	0.3023	0.6140				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0101	0.0202	0.0505	0.1007	0.2018	0.5025	1.0026	-0.0022	0.8414	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0078	0.0161	0.0404	0.0812	0.1645	0.4179	0.8435				
Na <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0198	0.0506	0.1004	0.1985	0.5017	0.9929	-0.0030	0.9457	/	0.9999
	响应峰面积	0.0008	0.0079	0.0167	0.0441	0.0906	0.1832	0.4658	0.9394				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0100	0.0198	0.0504	0.1001	0.1978	0.5001	0.9897	0.0050	1.1002	0.2973	0.9998
	响应峰面积	0.0000	0.0126	0.0252	0.0617	0.1176	0.2189	0.4736	0.8041				
K <sup>+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0103	0.0203	0.0519	0.1030	0.2036	0.5148	1.0188	-0.0050	0.6343	/	0.9999
	响应峰面积	0.0002	0.0044	0.0097	0.0264	0.0570	0.1205	0.3164	0.6449				
Mg <sup>2+</sup>	校准曲线浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0103	0.0204	0.0520	0.1032	0.2041	0.5159	1.0211	-0.0067	1.9265	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0167	0.0352	0.0921	0.1890	0.3843	0.9729	1.9684				
Ca <sup>2+</sup>	校准曲线浓度	0.0000	0.0100	0.0198	0.0505	0.1001	0.1980	0.5004	0.9904	-0.0036	1.2154	/	0.9999

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	<i>r</i>
	点 (mg/L)												
	响应峰面积	0.0023	0.0115	0.0224	0.0571	0.1152	0.2344	0.5936	1.2064				
注：NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 使用二次拟合。													

表 5.29 型号 1 高浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	<i>r</i>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线 浓度点 (μg/L)	0.00	100.50	201.46	503.26	997.70	1997.90	2505.80	3989.00	-	0.8125	0.9999
	响应峰面积	0.00	74.26	150.88	383.52	770.50	1573.28	1987.00	3248.10	18.2815		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线 浓度点 (μg/L)	0.00	100.59	201.64	503.71	997.50	1997.60	2505.40	3988.30	-	1.1382	0.9996
	响应峰面积	1.73	102.60	206.29	522.96	1051.30	2171.50	2759.60	4570.40	41.3483		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线 浓度点 (μg/L)	0.00	99.17	200.20	500.79	1002.10	2003.70	2513.80	4023.10	-	5.6925	0.9999
	响应峰面积	0.00	576.14	1157.60	2812.10	5680.10	11416.0	14293.6	22904.6	-4.5695		
							0	0	0			

表 5.30 型号 2 高浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	<i>r</i>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1006	0.2017	0.5021	1.0017	1.9979	2.5058	3.9890	-	2.2741	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.2212	0.4475	1.1287	2.2584	4.5021	5.6745	9.0712	-0.0166		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1007	0.2018	0.5025	1.0026	1.9976	2.5054	3.9883	-	2.9439	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.2665	0.5571	1.4503	2.9342	5.8395	7.3625	11.7058	-0.0290		

NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1001	0.1978	0.5001	0.9897	1.9897	2.5159	4.9424	0.5641	3.6430	0.9890
	响应峰面积	0.0022	0.4010	0.8399	2.2284	4.4378	9.0252	11.1732	17.3371			

表 5.31 型号 3 高浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	r
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1001	0.2006	0.5034	1.0090	1.9979	2.5058	3.9890	-0.0434	1.4160	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.1058	0.2462	0.6524	1.3549	2.7625	3.4858	5.6376				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1002	0.2008	0.5038	1.0099	1.9979	2.5054	3.9883	-0.0654	1.8480	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.1318	0.3164	0.8410	1.7554	3.5877	4.5312	7.3594				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.0999	0.1995	0.5000	1.0019	2.0037	2.5159	4.0231	0.3236	1.1000	/	0.9880
	响应峰面积	0.0008	0.2596	0.4815	1.0354	1.7622	2.7151	3.2577	4.4549				

表 5.32 型号 4 高浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	r
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	2.5000	4.0000	-0.1225	2.2731	/	0.9992
	响应峰面积	0.0000	0.1904	0.3752	0.9714	1.9651	4.4023	5.4006	9.1277				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	2.5000	4.0000	-0.1691	2.9787	/	0.9990
	响应峰面积	0.0000	0.2582	0.5062	1.2868	2.5898	5.5467	7.1276	12.0119				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1000	0.2000	0.5000	1.0000	2.0000	2.5000	4.0000	0.2528	2.8069	0.2433	0.9986

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	<i>r</i>
	响应峰面积	0.0000	0.5480	0.9323	1.8158	2.7491	4.9070	5.6586	7.6206				

注：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>使用二次拟合。

表 5.33 型号 5 高浓度校准曲线

目标离子	浓度/峰面积	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	浓度 6	浓度 7	浓度 8	截距	斜率	曲率	<i>r</i>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1006	0.2017	0.5021	1.0017	1.9979	2.5058	3.9890	-0.0047	0.6179	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0584	0.1218	0.3023	0.6140	1.2229	1.5404	2.4657				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1007	0.2018	0.5025	1.0026	1.9976	2.5054	3.9883	-0.0032	0.8395	/	0.9999
	响应峰面积	0.0000	0.0812	0.1645	0.4179	0.8435	1.6679	2.0965	3.3494				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	校准曲线 浓度点 (mg/L)	0.0000	0.1001	0.1978	0.5001	0.9897	1.9897	2.5159	4.9424	0.0212	0.9117	-0.0849	0.9997
	响应峰面积	0.0004	0.1176	0.2189	0.4736	0.8041	1.5133	1.7770	2.4520				

注：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>使用二次拟合。

#### 5.5.5.2 本标准规定的校准曲线

根据国家大气颗粒物组分监测网以及河南省大气综合观测网近三年实际监测结果，针对 PM<sub>2.5</sub> 浓度较低的春、夏季时段（优-良）、PM<sub>2.5</sub> 浓度中等情况（良-轻度污染）、PM<sub>2.5</sub> 浓度较高的秋、冬季时段（轻度-严重污染），对各型号仪器设定低、中、高浓度校准曲线，*r* 的相关系数统计如表 5.34 所示。

表 5.34 各型号仪器校准曲线线性相关系数 *r* 汇总表

目标离子	浓度水平	最高浓度点 (mg/L)	型号 1	型号 2	型号 3	型号 4	型号 5
Cl <sup>-</sup>	低	0.2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
	中	1.0	0.9996	0.9999	0.9999	0.9996	0.9999
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	低	0.2	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998
	中	1.0	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
	高	4.0	0.9999	0.9999	0.9999	0.9992	0.9999

目标离子	浓度水平	最高浓度点 (mg/L)	型号 1	型号 2	型号 3	型号 4	型号 5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	低	0.2	0.9998	0.9996	0.9999	0.9999	0.9999
	中	1.0	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
	高	4.0	0.9996	0.9999	0.9999	0.9990	0.9999
Na <sup>+</sup>	低	0.2	0.9999	0.9989	0.9997	0.9999	0.9998
	中	1.0	0.9995	0.9995	0.9999	0.9999	0.9999
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	低	0.2	0.9999	0.9992	0.9997	0.9976	1.0000
	中	1.0	0.9997	0.9999	0.9997	0.9990	0.9998
	高	4.0	0.9999	0.9890	0.9880	0.9986	0.9997
K <sup>+</sup>	低	0.2	0.9998	0.9960	0.9997	0.9986	0.9998
	中	1.0	0.9998	0.9985	0.9998	0.9998	0.9999
Mg <sup>2+</sup>	低	0.2	0.9999	0.9987	0.9997	0.9999	0.9999
	中	1.0	0.9998	0.9993	0.9998	0.9999	0.9999
Ca <sup>2+</sup>	低	0.2	0.9996	0.9991	0.9999	0.9999	0.9998
	中	1.0	0.9999	0.9987	0.9997	0.9999	0.9999

在 (0.0~4.0) mg/L 的浓度范围内, 各型号仪器低、中、高三条曲线除型号 2 和型号 3 的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在高浓度曲线相关系数稍低外, 其它均在 0.995 以上, 呈现出良好的线性关系。能够满足环境空气 PM<sub>2.5</sub> 中各浓度水平水溶性离子检测要求。需要注意的是, 外标法定量的仪器使用中、高浓度曲线对低浓度 (尤其是 0.01 mg/L 以下痕量浓度) 样品测定的时候, 响应浓度会偏高, 为提高低浓度样品测定的准确性, 建议在 PM<sub>2.5</sub> 浓度较低的春、夏季时段采用低浓度校准曲线分析。

本标准规定环境空气颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中水溶性离子连续自动监测系统测定 8 种水溶性离子 (Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>) 的校准曲线至少含 6 个校准点 (包括零浓度), 曲线不强制过零点, 校准曲线线性相关系数  $r$  应  $\geq 0.995$  (标准溶液理论浓度值与响应峰面积或峰高的相关系数)。标准溶液的配制参考 HJ 799-2016 及 HJ 800-2016 的相关要求。

## 5.5.6 精密度和正确度

### 5.5.6.1 确定方法和验证数据

#### a) 精密度

配制校准曲线低、中、高 3 个浓度点的标准溶液, 采用手动进样方式, 将标准溶液注入离子色谱系统进行精密度测试, 每个浓度点分别测定不少于 6 次, 记录测试结果, 按公式 (3) 计算相对标准偏差, 统计得到精密度。

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_i - \bar{\rho})^2}{n-1}}}{\bar{\rho}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：RSD——相对标准偏差，%；

$\rho_i$ ——标准溶液第*i*次测量的浓度值，mg/L；

$\bar{\rho}$ ——标准溶液*n*次测量的浓度平均值，mg/L；

*n*——测量次数，( $n \geq 6$ )。

b) 正确度

配制校准曲线低、中、高 3 个浓度点的标准溶液或使用有证标准物质，采用手动进样方式注入离子色谱系统进行正确度测试，每个浓度点分别测定不少于 6 次，记录测试结果，按公式 (4) 计算测量平均值与理论值相对误差，统计得到正确度。

$$RE = \frac{\bar{\rho}_n - \rho_a}{\rho_a} \times 100\% \quad (4)$$

式中：RE——相对误差，%；

$\bar{\rho}_n$ ——标准溶液*n*次测量的平均浓度值，mg/L；

$\rho_a$ ——标准溶液理论浓度值，mg/L；

*n*——测量次数，( $n \geq 6$ )。

表 5.35 精密度测试浓度

目标离子	低浓度 (mg/L)	中浓度 (mg/L)	高浓度 (mg/L)	有证标准物质 (mg/L)
Cl <sup>-</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	2.45
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	2.67
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	7.47
Na <sup>+</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	0.882
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	0.500
K <sup>+</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	0.641
Mg <sup>2+</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	0.254
Ca <sup>2+</sup>	0.0100	0.1000	0.5000	1.62

各型号仪器精密度和正确度测试结果如表 5.36~表 5.51 所示：

表 5.36 型号 1 低浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0126	0.0110	0.0105	0.0103	0.0104	0.0086	0.0116	0.0092
2	0.0111	0.0107	0.0112	0.011	0.0106	0.0114	0.0106	0.0113
3	0.0111	0.0099	0.0107	0.0104	0.0101	0.0108	0.0100	0.0098
4	0.0123	0.0111	0.0119	0.0094	0.0115	0.0108	0.0099	0.0101
5	0.0124	0.0103	0.0136	0.0085	0.0106	0.0109	0.0105	0.0097
6	0.0122	0.0085	0.0144	0.0092	0.0116	0.0126	0.0111	0.0084
7	0.0128	0.0083	0.0105	0.0084	0.0108	0.0103	0.0100	0.0092



序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
平均值 (mg/L)	0.0121	0.0100	0.0118	0.0096	0.0108	0.0108	0.0105	0.0097
理论值 (mg/L)	0.0101	0.0100	0.0101	0.0099	0.0099	0.0102	0.0102	0.0099
RSD (%)	5.7	12	13	10	5.2	11	6.1	9.3
正确度 (%)	20	0.0	17	-3.0	9.1	5.9	2.9	-2.0

表 5.37 型号 2 低浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0102	0.0105	0.0104	0.0106	0.0104	0.0113	0.0109	0.0107
2	0.0101	0.0105	0.0105	0.0106	0.0104	0.0111	0.0109	0.0106
3	0.0101	0.0105	0.0102	0.0107	0.0107	0.0114	0.0109	0.0108
4	0.0102	0.0105	0.0103	0.0107	0.0106	0.0113	0.0110	0.0107
5	0.0102	0.0105	0.0103	0.0107	0.0107	0.0114	0.0109	0.0107
6	0.0101	0.0105	0.0103	0.0107	0.0107	0.0114	0.0112	0.0106
7	0.0103	0.0103	0.0104	0.0107	0.0107	0.0113	0.0110	0.0105
平均值 (mg/L)	0.0102	0.0105	0.0104	0.0107	0.0106	0.0113	0.0110	0.0107
理论值 (mg/L)	0.0101	0.0101	0.0101	0.0100	0.0100	0.0103	0.0103	0.0100
RSD (%)	0.74	0.72	0.94	0.46	1.3	0.95	1.0	0.91
正确度 (%)	0.99	4.0	3.0	7.0	6.0	9.7	6.8	7.0

表 5.38 型号 3 低浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0104	0.0098	0.0097	0.0100	0.0097	0.0097	0.0098	0.0100
2	0.0103	0.0100	0.0099	0.0104	0.0095	0.0097	0.0097	0.0098
3	0.0103	0.0097	0.0100	0.0101	0.0096	0.0098	0.0097	0.0099
4	0.0102	0.0100	0.0099	0.0103	0.0097	0.0098	0.0098	0.0100
5	0.0102	0.0097	0.0099	0.0102	0.0096	0.0097	0.0097	0.0099
6	0.0101	0.0099	0.0100	0.0103	0.0097	0.0097	0.0097	0.0100
7	0.0102	0.0093	0.0103	0.0101	0.0096	0.0098	0.0097	0.0098

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
平均值 (mg/L)	0.0102	0.0098	0.0099	0.0102	0.0096	0.0097	0.0097	0.0099
理论值 (mg/L)	0.0101	0.0100	0.0101	0.0099	0.0099	0.0102	0.0102	0.0099
RSD (%)	0.96	2.5	1.8	1.4	0.79	0.55	0.50	0.91
正确度 (%)	0.99	-2.0	-2.0	3.0	-3.0	-4.9	-4.9	0.0

表 5.39 型号 4 低浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0100	0.0095	0.0101	0.0100	0.0098	0.0106	0.0102	0.0101
2	0.0103	0.0102	0.0097	0.0100	0.0098	0.0105	0.0101	0.0099
3	0.0106	0.0103	0.0100	0.0103	0.0097	0.0107	0.0101	0.0099
4	0.0106	0.0104	0.0102	0.0099	0.0098	0.0103	0.0101	0.0099
5	0.0104	0.0102	0.0103	0.0099	0.0099	0.0101	0.0102	0.0101
6	0.0104	0.0106	0.0100	0.0099	0.0100	0.0102	0.0103	0.0102
7	0.0105	0.0098	0.0097	0.0098	0.0101	0.0101	0.0103	0.0102
平均值 (mg/L)	0.0104	0.0101	0.0100	0.0100	0.0099	0.0104	0.0102	0.0100
理论值 (mg/L)	0.0101	0.0101	0.0101	0.0100	0.0100	0.0103	0.0103	0.0100
RSD (%)	2.0	3.7	2.3	1.6	1.4	2.4	0.88	1.4
正确度 (%)	3.0	0.0	-0.99	0.0	-1.0	0.97	-0.97	0.0

表 5.40 型号 5 低浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0103	0.0100	0.0100	0.0100	0.0096	0.0103	0.0102	0.0102
2	0.0101	0.0098	0.0103	0.0100	0.0097	0.0104	0.0102	0.0102
3	0.0103	0.0104	0.0102	0.0100	0.0097	0.0108	0.0103	0.0103
4	0.0104	0.0097	0.0103	0.0099	0.0098	0.0108	0.0101	0.0101
5	0.0098	0.0096	0.0100	0.0100	0.0098	0.0106	0.0102	0.0102
6	0.0104	0.0099	0.0101	0.0100	0.0098	0.0107	0.0103	0.0103
7	0.0103	0.0097	0.0104	0.0100	0.0099	0.0105	0.0101	0.0101

平均值 (mg/L)	0.0102	0.0099	0.0102	0.0100	0.0098	0.0106	0.0102	0.0102
理论值 (mg/L)	0.0101	0.0100	0.0101	0.0099	0.0099	0.0102	0.0102	0.0099
RSD (%)	2.1	2.7	1.5	0.38	1.0	1.8	0.80	0.80
正确度 (%)	0.99	-1.0	0.99	1.0	-1.0	3.9	0.0	3.0

表 5.41 型号 1 中浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0992	0.1015	0.0997	0.0967	0.1034	0.1027	0.0990	0.0998
2	0.1008	0.1004	0.0997	0.0971	0.1020	0.1002	0.0964	0.1005
3	0.1013	0.1025	0.1009	0.0970	0.1036	0.1010	0.0974	0.0987
4	0.1018	0.1012	0.1003	0.1013	0.1026	0.1006	0.1013	0.0978
5	0.1016	0.1021	0.0999	0.0996	0.1003	0.1054	0.0979	0.1003
6	0.0988	0.1034	0.1012	0.0975	0.1052	0.1017	0.0980	0.1010
7	0.1015	0.1015	0.1000	0.0994	0.1053	0.1020	0.0965	0.0966
平均值 (mg/L)	0.1007	0.1018	0.1002	0.0984	0.1032	0.1019	0.0981	0.0992
理论值 (mg/L)	0.1002	0.1001	0.1002	0.0995	0.0992	0.1021	0.1023	0.0992
RSD (%)	1.2	0.95	0.59	1.8	1.7	1.7	1.7	1.6
正确度 (%)	0.50	1.7	0.0	-1.1	4.0	-0.20	-4.1	0.0

表 5.42 型号 2 中浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0998	0.0996	0.0974	0.0935	0.0954	0.0900	0.0940	0.0916
2	0.0999	0.0995	0.0973	0.0935	0.0952	0.0904	0.0937	0.0918
3	0.0996	0.0993	0.0971	0.0935	0.0954	0.0905	0.0943	0.0913
4	0.0998	0.0991	0.0973	0.0937	0.0958	0.0910	0.0943	0.0915
5	0.1001	0.0995	0.0972	0.0937	0.0957	0.0911	0.0939	0.0918
6	0.0998	0.0995	0.0974	0.0936	0.0957	0.0911	0.0944	0.0917
7	0.0998	0.0997	0.0979	0.0935	0.0956	0.0905	0.0938	0.0913
平均值 (mg/L)	0.0998	0.0995	0.0974	0.0936	0.0955	0.0907	0.0941	0.0916
理论值 (mg/L)	0.1007	0.1006	0.1007	0.1004	0.1001	0.1030	0.1032	0.1001

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
RSD (%)	0.15	0.20	0.26	0.10	0.23	0.46	0.29	0.23
正确度 (%)	-0.89	-1.1	-3.3	-6.8	-4.6	-12	-8.8	-8.5

表 5.43 型号 3 中浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.1008	0.1008	0.1010	0.1014	0.0991	0.1028	0.1029	0.1000
2	0.1004	0.0986	0.1011	0.1013	0.0989	0.1025	0.1029	0.1001
3	0.1000	0.1001	0.1010	0.1013	0.0989	0.1027	0.1028	0.0999
4	0.1002	0.1002	0.1005	0.1011	0.0987	0.1023	0.1026	0.0997
5	0.1006	0.0998	0.1007	0.1013	0.0989	0.1024	0.1029	0.1001
6	0.0995	0.0997	0.1003	0.1009	0.0985	0.1019	0.1056	0.0997
7	0.1001	0.0999	0.1007	0.1014	0.0991	0.1026	0.1028	0.0998
平均值 (mg/L)	0.1002	0.0999	0.1007	0.1012	0.0989	0.1025	0.1032	0.0999
理论值 (mg/L)	0.1002	0.1001	0.1002	0.1002	0.0999	0.1028	0.1031	0.1000
RSD (%)	0.43	0.67	0.29	0.18	0.22	0.29	1.0	0.17
正确度 (%)	0.0	-0.20	0.50	1.0	-1.0	-0.29	0.10	-0.10

表 5.44 型号 4 中浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0970	0.0987	0.0987	0.1003	0.1040	0.0995	0.1025	0.1001
2	0.0977	0.0991	0.1010	0.1000	0.1040	0.0989	0.1024	0.1000
3	0.0984	0.1000	0.1017	0.1000	0.1040	0.0979	0.1023	0.0998
4	0.0982	0.1001	0.1012	0.1000	0.1041	0.0983	0.1023	0.0998
5	0.0973	0.0996	0.0995	0.0999	0.1040	0.0985	0.1023	0.0999
6	0.0983	0.1004	0.1010	0.1001	0.1039	0.0980	0.1022	0.0998
7	0.0981	0.0990	0.1013	0.1000	0.1042	0.0998	0.1022	0.0999
平均值 (mg/L)	0.0979	0.0996	0.1006	0.1000	0.1040	0.0987	0.1023	0.0999
理论值 (mg/L)	0.1007	0.1007	0.1006	0.1004	0.1001	0.1030	0.1032	0.1001
RSD (%)	0.55	0.64	1.1	0.13	0.091	0.74	0.10	0.12

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
正确度 (%)	-2.8	-1.1	0.0	-0.40	3.9	-4.2	-0.87	-0.20

表 5.45 型号 5 中间浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.0990	0.0978	0.0991	0.0994	0.1051	0.0982	0.1019	0.0982
2	0.0989	0.0978	0.0994	0.0997	0.1053	0.0985	0.1020	0.0988
3	0.0994	0.0983	0.0996	0.0994	0.1051	0.0981	0.1018	0.0988
4	0.0999	0.0982	0.0990	0.0996	0.1057	0.0986	0.1020	0.0984
5	0.0995	0.0979	0.0991	0.0995	0.1053	0.0983	0.1020	0.0985
6	0.0987	0.0983	0.0990	0.0997	0.1057	0.0987	0.1020	0.0989
7	0.0998	0.0972	0.0989	0.0996	0.1058	0.0987	0.1016	0.0985
平均值 (mg/L)	0.0993	0.0979	0.0991	0.0995	0.1054	0.0984	0.1019	0.0986
理论值 (mg/L)	0.1002	0.1001	0.1002	0.1002	0.0999	0.1028	0.1031	0.1000
RSD (%)	0.46	0.40	0.25	0.13	0.28	0.25	0.15	0.26
正确度 (%)	-0.90	-2.2	-1.1	-0.70	5.5	-4.3	-1.2	-1.4

表 5.46 型号 1 高浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.5114	0.4811	0.4794	0.5054	0.5263	0.5133	0.4925	0.4941
2	0.5114	0.4819	0.4807	0.5048	0.5212	0.5144	0.4924	0.4915
3	0.5123	0.4823	0.4807	0.5052	0.5214	0.5112	0.4934	0.4941
4	0.5111	0.4834	0.4823	0.5031	0.5201	0.5117	0.4908	0.4881
5	0.5133	0.4814	0.4816	0.5007	0.5213	0.5156	0.4940	0.4951
6	0.5108	0.4829	0.4815	0.5032	0.5211	0.5156	0.4933	0.4888
7	0.5122	0.4815	0.4813	0.5047	0.5225	0.5106	0.4947	0.4927
平均值 (mg/L)	0.5118	0.4821	0.4811	0.5036	0.5213	0.5132	0.4931	0.4917
理论值 (mg/L)	0.5037	0.5033	0.5037	0.5024	0.5008	0.5155	0.5166	0.5011
RSD (%)	0.17	0.17	0.19	0.33	0.39	0.41	0.26	0.55
正确度 (%)	1.6	-4.2	-4.5	0.24	4.1	-0.45	-4.6	-1.9

表 5.47 型号 2 高浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.5020	0.5017	0.5002	0.4879	0.5007	0.4889	0.4974	0.4716
2	0.5018	0.5018	0.4999	0.4893	0.5015	0.4906	0.4974	0.4734
3	0.5016	0.4997	0.5008	0.4875	0.4999	0.4909	0.4978	0.4723
4	0.5013	0.5014	0.5003	0.4897	0.5020	0.4931	0.4991	0.4738
5	0.5018	0.5017	0.4969	0.4879	0.5015	0.4912	0.4985	0.4725
6	0.5021	0.5014	0.4999	0.4899	0.5024	0.4936	0.4990	0.4743
7	0.5019	0.5014	0.5006	0.4895	0.5027	0.4950	0.4986	0.4739
平均值 (mg/L)	0.5018	0.5013	0.4980	0.4888	0.5015	0.4919	0.4983	0.4731
理论值 (mg/L)	0.5025	0.5021	0.5025	0.5017	0.5001	0.5148	0.5159	0.5004
RSD (%)	0.053	0.14	0.27	0.21	0.19	0.42	0.14	0.21
正确度 (%)	-0.14	-0.16	-0.90	-2.6	0.28	-4.5	-3.4	-5.5

表 5.48 型号 3 高浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.4996	0.4929	0.4908	0.4975	0.4906	0.5205	0.5218	0.5083
2	0.4976	0.4914	0.4900	0.4978	0.4886	0.5184	0.5219	0.5083
3	0.4979	0.4918	0.4888	0.4975	0.4900	0.5251	0.5217	0.5082
4	0.4980	0.4917	0.4884	0.4979	0.4900	0.5247	0.5220	0.5084
5	0.4970	0.4909	0.4887	0.4973	0.4900	0.5250	0.5217	0.5081
6	0.4972	0.4912	0.4887	0.4971	0.4894	0.5236	0.5216	0.5081
7	0.4982	0.4921	0.4892	0.4980	0.4900	0.5201	0.5223	0.5089
平均值 (mg/L)	0.4979	0.4917	0.4892	0.4975	0.4898	0.5229	0.5218	0.5082
理论值 (mg/L)	0.5038	0.5034	0.5038	0.5016	0.5000	0.5147	0.5158	0.5003
RSD (%)	0.17	0.13	0.18	0.066	0.13	0.53	0.045	0.054
正确度 (%)	-1.2	-2.3	-2.9	-0.82	-2.0	1.6	1.2	1.6

表 5.49 型号 4 高浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.4782	0.4883	0.4913	0.5038	0.4684	0.5098	0.5148	0.4930
2	0.4794	0.4903	0.4915	0.5027	0.4680	0.5106	0.5148	0.4928
3	0.4787	0.4896	0.4904	0.5032	0.4682	0.5129	0.5156	0.4938
4	0.4794	0.4910	0.4908	0.5026	0.4678	0.5116	0.5154	0.4933
5	0.4808	0.4909	0.4915	0.5023	0.4679	0.5136	0.5154	0.4933
6	0.4807	0.4915	0.4922	0.5028	0.4682	0.5146	0.5157	0.4938
7	0.4851	0.4970	0.4989	0.5030	0.4691	0.5153	0.5155	0.4934
平均值 (mg/L)	0.4803	0.4912	0.4924	0.5029	0.4682	0.5126	0.5153	0.4933
理论值 (mg/L)	0.5025	0.5025	0.5021	0.5017	0.5001	0.5148	0.5159	0.5004
RSD (%)	0.48	0.56	0.60	0.96	0.093	0.40	0.071	0.076
正确度 (%)	-4.4	-2.3	-1.9	0.24	-6.4	-0.43	-0.12	-1.4

表 5.50 型号 5 高浓度测试结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
1	0.5021	0.4987	0.5020	0.5002	0.4925	0.5114	0.5131	0.4959
2	0.5009	0.4991	0.5009	0.5001	0.4923	0.5111	0.5146	0.4977
3	0.5017	0.4979	0.5031	0.5012	0.4926	0.5102	0.5153	0.4972
4	0.5015	0.4996	0.5007	0.5017	0.4930	0.5116	0.5150	0.4982
5	0.5010	0.4979	0.5021	0.5023	0.4932	0.5120	0.5153	0.4982
6	0.5015	0.4994	0.5027	0.5015	0.4928	0.5119	0.5155	0.4981
7	0.5014	0.4970	0.5016	0.5017	0.4937	0.5123	0.5152	0.4986
平均值 (mg/L)	0.5014	0.4985	0.5019	0.5012	0.4929	0.5115	0.5148	0.4977
理论值 (mg/L)	0.5038	0.5034	0.5038	0.5016	0.5000	0.5147	0.5158	0.5003
RSD (%)	0.081	0.19	0.18	0.16	0.10	0.14	0.16	0.18
正确度 (%)	-0.48	-0.97	-0.38	-0.08	-1.4	-0.62	-0.19	-0.52

表 5.51 有证标准物质 7 次均值测试结果

仪器编号	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
型号 1	实测值 (mg/L)	12.9172	1.9710	17.4283	0.4953	0.5474	0.5096	0.4961	0.4884
	理论值 (mg/L)	12.5	1.83	17.7	0.5	0.5487	0.5	0.5	0.5
	相对误差 (%)	3.3	7.7	-1.5	-0.94	-0.24	1.9	-0.78	-2.3
	回收率 (%)	103	108	98.5	99.1	99.8	102	99.2	97.7
型号 2	实测值 (mg/L)	12.7200	1.9020	18.0720	0.9151	0.5464	0.6788	0.2494	1.5892
	理论值 (mg/L)	12.5	1.83	17.7	0.882	0.5487	0.641	0.254	1.62
	相对误差 (%)	1.8	3.9	2.1	3.8	-0.42	5.9	-1.8	-1.9
	回收率 (%)	102	104	102	104	99.6	106	98.2	98.1
型号 3	实测值 (mg/L)	12.8711	1.7399	18.3477	0.8937	0.5172	0.6336	0.2511	1.5241
	理论值 (mg/L)	12.5	1.83	17.7	0.882	0.5487	0.641	0.254	1.62
	相对误差 (%)	3.0	-4.9	3.7	1.3	-5.7	-1.2	-1.1	-5.9
	回收率 (%)	103	95.1	104	101	94.3	98.8	98.9	94.1
型号 4	实测值 (mg/L)	12.4000	1.8940	18.2320	0.9323	0.5259	0.6637	0.2537	1.5996
	理论值 (mg/L)	12.5	1.83	17.7	0.882	0.5487	0.641	0.254	1.62
	相对误差 (%)	-0.80	3.5	3.0	5.7	-4.2	3.5	-0.12	-1.3
	回收率 (%)	99.2	103.5	103	105.7	95.8	103.5	99.9	98.7
型号 5	实测值 (mg/L)	12.7180	1.8380	18.0780	0.9388	0.5986	0.6556	0.2456	1.5732
	理论值 (mg/L)	12.5	1.83	17.7	0.882	0.5487	0.641	0.254	1.62
	相对误差 (%)	1.7	0.44	2.1	6.4	9.1	2.3	-3.3	-2.9
	回收率 (%)	102	100	102	106	109	102	96.7	97.1

5.5.6.2 本标准规定的精密度和正确度

各型号仪器低、中、高三种浓度精密度统计如表 5.52 所示：

表 5.52 各型号仪器精密度统计

序号	浓度水平	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
型号 1 精密度 (%)	低	5.7	12	13	10	5.2	11	6.1	9.3
	中	1.2	0.95	0.59	1.8	1.7	1.7	1.7	1.6
	高	0.17	0.17	0.19	0.33	0.39	0.41	0.26	0.55
型号 2 精密度 (%)	低	0.74	0.72	0.94	0.46	1.3	0.95	1.0	0.91
	中	0.15	0.20	0.26	0.10	0.23	0.46	0.29	0.23
	高	0.053	0.14	0.27	0.21	0.19	0.42	0.14	0.21
型号 3 精密度 (%)	低	0.96	2.5	1.8	1.4	0.79	0.55	0.50	0.91
	中	0.43	0.67	0.29	0.18	0.22	0.29	1.0	0.17
	高	0.17	0.13	0.18	0.066	0.13	0.53	0.045	0.054
型号 4	低	2.0	3.7	2.3	1.6	1.4	2.4	0.88	1.4



序号	浓度水平	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
精密度 (%)	中	0.55	0.64	1.1	0.13	0.091	0.74	0.10	0.12
	高	0.48	0.56	0.60	0.96	0.093	0.40	0.071	0.076
型号 5 精密度 (%)	低	2.1	2.7	1.5	0.38	1.0	1.8	0.80	0.80
	中	0.46	0.40	0.25	0.13	0.28	0.25	0.15	0.26
	高	0.081	0.19	0.18	0.16	0.10	0.14	0.16	0.18

结果表明（表 5.52），中、高浓度离子精密度均小于 5%，除型号 1 低浓度个别离子精密度大于 10%，其他型号仪器低浓度离子精密度均低于 10%。此外，根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）关于精密度的要求，每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各浓度或含量样品的相对标准偏差。本标准规定 8 种水溶性离子，校准曲线中浓度、高浓度精密度应≤5%，低浓度精密度应≤10%。

各型号仪器各浓度水平正确度统计结果如表 5.53 所示：

表 5.53 各型号仪器不同浓度正确度统计

序号	浓度水平	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
型号 1 正确度 (%)	低	20	0.0	17	-3.0	9.1	5.9	2.9	-2.0
	中	0.50	1.7	0.0	-1.1	4.0	-0.20	-4.1	0.0
	高	1.6	-4.2	-4.5	0.24	4.1	-0.45	-4.6	-1.9
	有证标准物质	3.3	7.7	-1.5	-0.94	-0.24	1.9	-0.78	-2.3
型号 2 正确度 (%)	低	0.99	4.0	3.0	7.0	6.0	9.7	6.8	7.0
	中	-0.89	-1.1	-3.3	-6.8	-4.6	-12	-8.8	-8.5
	高	-0.14	-0.16	-0.90	-2.6	0.28	-4.5	-3.4	-5.5
	有证标准物质	1.8	3.9	2.1	3.8	-0.42	5.9	-1.8	-1.9
型号 3 正确度 (%)	低	0.99	-2.0	-2.0	3.0	-3.0	-4.9	-4.9	0.0
	中	0.0	-0.20	0.50	1.0	-1.0	-0.29	0.10	-0.10
	高	-1.2	-2.3	-2.9	-0.82	-2.0	1.6	1.2	1.6
	有证标准物质	3.0	-4.9	3.7	1.3	-5.7	-1.2	-1.1	-5.9
型号 4 正确度 (%)	低	3.0	0.0	-0.99	0.0	-1.0	0.97	-0.97	0.0
	中	-2.8	-1.1	0.0	-0.40	3.9	-4.2	-0.87	-0.20
	高	-4.4	-2.3	-1.9	0.24	-6.4	-0.43	-0.12	-1.4
	有证标准物质	-0.80	3.5	3.0	5.7	-4.2	3.5	-0.12	-1.3
型号 5 正确度 (%)	低	0.99	-1.0	0.99	1.0	-1.0	3.9	0.0	3.0
	中	-0.90	-2.2	-1.1	-0.70	5.5	-4.3	-1.2	-1.4
	高	-0.48	-0.97	-0.38	-0.08	-1.4	-0.62	-0.19	-0.52
	有证标准物质	1.7	0.44	2.1	6.4	9.1	2.3	-3.3	-2.9

结果表明（表 5.53），对于低、中、高三种浓度标准溶液及有证标准物质，本标准所规定的 8 种水溶性离子（Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）测定结果相对误差在-12%~20%之间，除型号 1 部分离子在低浓度水平和型号 2 的 K<sup>+</sup>在中浓度水平的

正确度超过±10%，其余相对误差均在±10%范围内。此外，根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）关于正确度的要求，每个样品至少平行测定6次，分别计算各浓度或含量样品的相对误差。本标准规定正确度应在±10%范围内。

### 5.5.7 过滤器空白

过滤器是各型号仪器的常用耗材之一，目的在于去除颗粒物和气体样品溶液中的颗粒物杂质。其洁净程度可能会对样品测定带来干扰。本次研究分别随机抽取各型号仪器所用的过滤器，活化2次后过滤去离子水，得到空白溶液，上机测定，测定结果见表5.54。将测定结果与检出限浓度相比较，以检验过滤器的洁净程度。

过滤器活化方法：用注射器吸取10 ml 优级纯无水乙醇，缓慢地（呈滴状）经过滤器打出，再用至少两倍无水乙醇用量的去离子水冲洗干净。

表 5.54 各厂家过滤器空白溶液测定结果

仪器编号	测试内容	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
		实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	实测值 (mg/L)
型号 1	过滤前纯水	NA	NA	NA	NA	0.0002	NA	NA	NA
	过滤后纯水	NA	NA	NA	NA	0.0002	NA	NA	NA
型号 2	过滤前纯水	NA	NA	NA	NA	0.0002	NA	NA	NA
	过滤后纯水	NA	NA	NA	NA	0.0002	NA	NA	NA
型号 3	过滤前纯水	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	过滤后纯水	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
型号 4	过滤前纯水	0.0012	NA	0.0042	0.0006	NA	NA	NA	NA
	过滤后纯水	0.0014	NA	0.0050	NA	NA	NA	NA	NA
型号 5	过滤前纯水	NA	NA	NA	NA	0.0002	NA	NA	NA
	过滤后纯水	NA	NA	NA	NA	0.0002	NA	NA	NA
本标准规定仪器检出限 (mg/L)		0.003	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004	0.003
注：1、型号 1 和型号 5 使用同一种过滤器。 2、“NA”表示未检出。									

除个别型号仪器个别离子过滤器空白略高外，绝大部分测定结果均在 5.5.4 规定的仪器检出限以下，可满足环境空气中水溶性离子测试的要求。本标准规定 8 种水溶性离子的过滤空白应小于等于仪器检出限。

### 5.5.8 系统空白

#### 5.5.8.1 确定方法和验证数据

系统空白主要在仪器验收、更换溶蚀器、蒸汽发生器、系统管路等部件时测定，用于检验整个环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统（包括采样单元、分离

吸收单元、样品收集单元和分析单元)的洁净程度。仪器空白主要在每月质控检查时执行。系统空白采取以下方式进行测试:

对型号 1、型号 2、型号 3、型号 4、型号 5 等 5 种型号仪器,接入同一套零气发生装置,开启采样泵,系统正常运行。待数据稳定后取最后 7 个小时数据的平均值作为系统空白值,比较系统空白与方法检出限的差异。

8 种水溶性离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ ) 系统空白测定结果,详见表 5.55~表 5.59:

表 5.55 型号 1 系统空白测定结果

序号	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0613	0.0000	0.0138	0.0732
2	0.0000	0.0199	0.0000	0.0000	0.0546	0.0000	0.0000	0.0000
3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0896	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.0356	0.0000	0.0205	0.0000	0.0565	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.0186	0.0123	0.0226	0.0000	0.0564	0.0000	0.0000	0.0000
6	0.0202	0.0000	0.0066	0.0000	0.0328	0.0000	0.0000	0.0504
7	0.0155	0.0170	0.0000	0.0000	0.0658	0.0000	0.0000	0.0000
平均值	0.0128	0.0070	0.0071	0.0000	0.0596	0.0000	0.0020	0.0176

表 5.56 型号 2 系统空白测定结果

序号	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	实测值 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	0.0483	0.0089	0.0000	0.0339	0.1639	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0467	0.0094	0.0000	0.0306	0.1633	0.0000	0.0000	0.0000
3	0.0478	0.0100	0.0000	0.0322	0.1656	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.0511	0.0111	0.0000	0.0317	0.1683	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.0533	0.0128	0.0000	0.0322	0.1667	0.0000	0.0000	0.0000
6	0.0478	0.0111	0.0000	0.0333	0.1656	0.0000	0.0000	0.0000
7	0.0472	0.0117	0.0000	0.0311	0.1661	0.0000	0.0000	0.0000
平均值	0.0489	0.0107	0.0000	0.0321	0.1656	0.0000	0.0000	0.0000

表 5.57 型号 3 系统空白测定结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )
1	0.0000	0.0000	0.0257	0.0000	0.0154	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0160	0.0000	0.0106	0.0000	0.0160	0.0000	0.0000	0.0000
3	0.0000	0.0000	0.0104	0.0000	0.0155	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0103	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0157	0.0000	0.0000	0.0000
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0103	0.0000	0.0000	0.0000
7	0.0000	0.0000	0.0104	0.0000	0.0156	0.0000	0.0000	0.0000
平均值	0.0023	0.0000	0.0082	0.0000	0.0141	0.0000	0.0000	0.0000

表 5.58 型号 4 系统空白测定结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )
1	0.0600	0.0000	0.0000	0.1300	0.1200	0.0000	0.0100	0.0200
2	0.0800	0.3000	0.3000	0.3400	0.5400	0.0100	0.0200	0.0400
3	0.0400	0.0000	0.0000	0.1400	0.1800	0.0000	0.0100	0.0050
4	0.0400	0.0500	0.0500	0.1500	0.1800	0.0000	0.0100	0.0200
5	0.0600	0.0000	0.0000	0.1300	0.1300	0.0000	0.0100	0.0000
6	0.0500	0.0000	0.0000	0.1400	0.1700	0.0000	0.0100	0.0000
7	0.0500	0.0000	0.0000	0.1600	0.2100	0.0100	0.0100	0.0000
平均值	0.0543	0.0500	0.0500	0.1700	0.2186	0.0029	0.0114	0.0121

表 5.59 型号 5 系统空白测定结果

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0000	0.0000	0.0753	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.0000	0.0000	0.0750	0.0272	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.0000	0.0000	0.0664	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

序号	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )	实测值 (μg/m <sup>3</sup> )
平均值	0.0000	0.0000	0.0310	0.0039	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

### 5.5.8.2 本标准对系统空白的规定

不同型号仪器系统空白统计如表 5.60 所示：

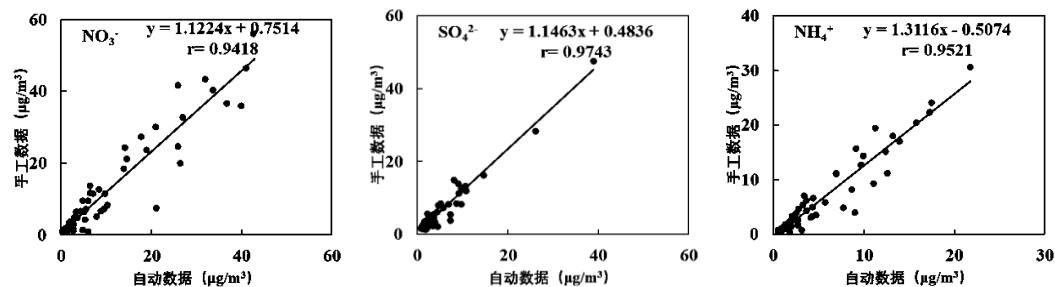
表 5.60 各厂家系统空白测定结果 (μg/m<sup>3</sup>)

目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
型号 1	0.0128	0.0070	0.0071	0.0000	0.0596	0.0000	0.0020	0.0176
型号 2	0.0489	0.0107	0.0000	0.0321	0.1656	0.0000	0.0000	0.0000
型号 3	0.0023	0.0000	0.0082	0.0000	0.0141	0.0000	0.0000	0.0000
型号 4	0.0543	0.0500	0.0500	0.1700	0.2186	0.0029	0.0114	0.0121
型号 5	0.0000	0.0000	0.0310	0.0039	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
最低值	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
最高值	0.0543	0.0500	0.0500	0.1700	0.2186	0.0029	0.0114	0.0176
本标准规定方法检出限	0.09	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1

可见，各目标离子系统空白测定结果均低于方法检出限。本标准规定 8 种水溶性离子的系统空白应小于等于方法检出限。

### 5.5.9 自动与手工监测结果比对

2021 年 1-2 月北京同步开展了离子组分的手工监测与自动监测，手工监测频次为 1 天/1 次，针对手工及自动监测数据进行相关性分析，结果表明（见图 5.3），NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>的相关性分别为 r=0.9418、0.9743、0.9521、0.9013、0.9950、0.9817、0.8405、0.8213，表明手工与自动监测结果有较好的可比性，自动监测数据可以反映在线离子的污染变化特征。但因采样时长、前处理方式存在一定差异，低浓度离子如 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>的结果随机波动较大，属于正常现象。



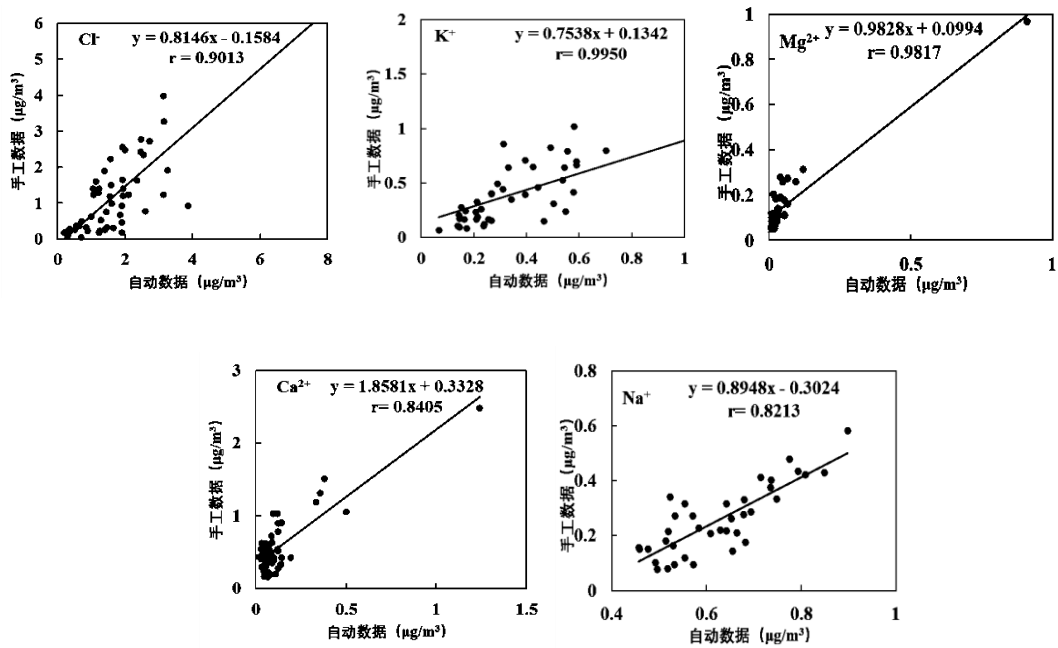


图 5.3 离子组分手工、自动监测结果相关性

## 5.6 安装、调试、试运行与验收

### 5.6.1 安装

#### 5.6.1.1 监测点位

监测点位应满足 HJ 655-2013 中的相关要求。

#### 5.6.1.2 监测站房及辅助设施

监测站房及辅助设施应满足 HJ 655-2013 中的相关要求。并满足以下要求：

- 站房应配备专用的实验操作台面。
- 所需的试剂、耗材、离子色谱条件可参考 HJ 799 及 HJ 800 的相关要求设置，并满足仪器说明书中的相关要求。
- 站房应配备移液管（枪）、烧杯、容量瓶、一次性手套等器皿及耗材。
- 站房应设置气瓶放置间（柜）并安全放置气瓶，在没有条件设置气瓶放置间（柜）时，应在特定位置放置气瓶并将其固定；站房内可安装气瓶漏气报警装置。
- 站房应配备冰箱（柜），确保标准溶液于 4 °C 以下冷藏、避光保存。
- 有条件时，站房应配备纯水机（净化后的去离子水电导率应  $\leq 0.055 \mu\text{S}/\text{cm}$ , 25 °C）、超声波清洗仪。
- 站房温度应保持在 25 °C  $\pm$  5 °C 范围内，相对湿度保持在 80% 以下。

#### 5.6.1.3 监测仪器安装

监测仪器安装应满足 HJ 655-2013 中的相关要求，主机的安装应符合各品牌型号仪器的具体要求。

#### 5.6.1.4 数据采集和传输

数据采集和传输应满足 HJ 655-2013 中的相关要求。

#### 5.6.2 调试

监测系统在现场安装并正常运行后，在验收前应进行调试，调试完成后性能指标应满足调试检测指标及要求。调试检测可由系统制造者、供应者、用户或受委托的具有检测能力的机构承担。

##### 5.6.2.1 调试检测的一般要求

调试检测的一般要求如下：

- a) 在现场完成水溶性离子连续自动监测系统安装、调试后投入试运行。
- b) 系统连续运行 168 h 后，进行调试检测。
- c) 如果因系统故障、断电等原因造成调试检测中断，则应重新进行调试检测。
- d) 调试检测后应编制安装调试报告。

##### 5.6.2.2 调试检测指标和检测方法

调试检测指标及要求应根据表 5.61 及以下相关规定执行。

表 5.61 调试检测指标及要求

序号	调试检测指标		要求
1	温度测量示值误差		在±2℃范围内
2	大气压测量示值误差		在±1kPa范围内
3	采样流量	平均流量偏差	在±5%范围内
		流量相对标准偏差	≤2%
		平均流量示值误差	在±2%范围内
4	仪器空白		≤仪器检出限
5	系统空白		≤方法检出限
6	校准曲线线性相关系数 $r$		≥0.995
7	精密度	中、高浓度	≤5%
		低浓度	≤10%
8	正确度		在±10%范围内
9	检出限与测定下限		见表 5.15

- a) 温度测量示值误差  
测试方法及标准限值见 5.5.1。
- b) 大气压测量示值误差  
测量方法及标准限值见 5.5.2。
- c) 采样流量  
测量方法及标准限值见 5.5.3。
- d) 仪器空白

采用手动进样的方式，将去离子水注入离子色谱系统进行仪器空白测试，连续测量 7 次，计算平均值作为仪器空白，各目标离子的仪器空白应小于等于仪器检出限。

e) 系统空白

采样管连接零气发生器，确保接口不漏气，开启采样泵，待仪器稳定后按照环境样品测定程序进行测试，连续测量 7 h，计算平均值作为系统空白，各目标离子的仪器空白应小于等于方法检出限。

f) 校准曲线

绘制方法和相关要求见 5.5.5。

g) 精密度

测试方法及标准限值见 5.5.6。

h) 正确度

测试方法及标准限值见 5.5.6。

i) 检出限和测定下限

测试方法及标准限值见 5.5.4。

### 5.6.3 试运行

水溶性离子连续自动监测系统试运行至少 30 d。因系统故障等造成运行中断，恢复正常后，继续试运行。试运行结束时，按公式（10）计算系统数据获取率，数据获取率应 $\geq$ 90%。根据试运行结果编制试运行报告。

$$R_a = \frac{T_t - T_f}{T_t} \times 100\% \quad (10)$$

式中： $R_a$ ——数据获取率，%；

$T_t$ ——试运行总小时数，h；

$T_f$ ——系统故障小时数，h。

### 5.6.4 验收

验收的内容包括：性能指标验收、联网验收及相关制度、记录和档案验收等。

#### 5.6.4.1 验收准备与申请

##### 5.6.4.1.1 验收准备

在申请验收前应做好以下准备工作：

- a) 提供水溶性离子连续自动监测系统的安装调试报告、试运行报告和联网证明。
- b) 水溶性离子连续自动监测系统已至少连续稳定运行 30 d，出具监测数据报表。
- c) 提供质量保证和质量控制计划文档。
- d) 建立完整的水溶性离子连续自动监测系统的技术档案。



#### 5.6.4.1.2 验收申请

水溶性离子连续自动监测系统完成安装、调试及试运行后提出验收申请，经验收单位核准符合验收条件后实施验收。

#### 5.6.4.2 验收内容

##### 5.6.4.2.1 性能指标验收

性能指标验收包括采样流量、系统空白、精密度、正确度。测试方法及要求见 5.2.4.2。

##### 5.6.4.2.2 联网验收

联网验收应满足 HJ 655-2013 的相关要求。

##### 5.6.4.2.3 相关制度、记录和档案验收

相关制度、记录和档案验收应满足 HJ 655-2013 的相关要求。

#### 5.6.4.3 验收报告

验收报告应满足 HJ 655-2013 的相关要求。

### 5.7 系统日常运行维护

本标准系统日常运行维护中大部分内容参考了《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的相关要求。

编制组根据环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测系统自身运行维护特点，在以下方面做出补充和修改：

#### （1）基本要求

删除了《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中关于仪器报废管理和停运报备管理的相关部分内容、主要技术参数调整需报点位管理主管部门审批的要求以及仪器故障需临时使用备机的要求。删除原因为颗粒物组分监测指标不参与空气质量考核评价，相关监测设备管理由站点所属单位自行决定，不作统一要求。

#### （2）日常维护要求

##### a. 监测站房及辅助设备日常巡检

较《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）增加了对工控机时间与北京时间、数据采集时间与平台展示时间应一致的巡检要求，还增加了关于检查气瓶装置是否牢靠的要求。删除了振荡天平法仪器的相关检查要求，本标准不涉及振荡天平法仪器。

##### b. 监测仪器日常维护

将《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）对监测仪器的巡检要求合并到本标准“7.2.2 监测仪器日常维护”。

运维内容中采样头和采样管路的清洁、仪器运行状态检查要求参考了《环境空气颗粒

物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018），其他维护内容参考了主流型号仪器各自运维要点并结合国家大气颗粒物组分网运行维护经验，进而提炼出的具有普适性的监测仪器日常维护要求。

### （3）故障检修

将《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 817-2018）中的“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应送至系统支持实验室进行检查和维修，并及时采用备用仪器开展监测。”改为“对于不能在现场完成故障检修的仪器，应及时送修”，原因为颗粒物组分监测不设置专门的支持实验室，也不强制要求配备备机。

主流型号仪器运维要点如表 5.62 所示。

表 5.62 各型号仪器运维要点

仪器	每日维护
GAC	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、通过远程观察样品收集量是否在允许范围内；</li> <li>2、色谱压力，背景电导，淋洗液是否在允许范围内；</li> <li>3、检查图谱是否正常；</li> <li>4、检查序列是否满足七天；</li> <li>5、做好参数记录。</li> </ol>
MARGA	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、阴、阳离子压力是否符合要求；</li> <li>2、阴、阳离子电导率是否符合要求；</li> <li>3、色谱图是否正常，峰形是否出现明显拖尾或色谱峰缺失；</li> <li>4、各离子浓度是否正常；</li> <li>5、蒸汽发生器是否正常产生蒸汽；</li> <li>6、管路是否漏液。</li> </ol>
URG	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、管路连接正常，电源正常，通讯联机正常，无断开的情形；</li> <li>2、氮气压力：氮气瓶压力&gt;1 MPa，氮气瓶上分压表分压（0.2~0.3）MPa，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>瓶上分压表分压（2.5~3.5）psi，淋洗液瓶内氮气压力（3~6）psi；</li> <li>3、溶蚀器滤膜状态良好，液体均匀充满溶蚀器滤膜；</li> <li>4、Batch List 中有足够一周以上分析的序列；</li> <li>5、Batch Reporting 设置正确，且处于开启的状态；</li> <li>6、淋洗液瓶中有足够的淋洗液，双氧水瓶和 DI 水瓶中也应有足够的液体；</li> <li>7、阴、阳离子系统压力稳定，且都处在正常的水平；</li> <li>8、URG 内部的样品注射泵，注水泵，蠕动泵均处在匀速转动的状态，真空采气泵的流速约为（2.8~3.2）L/min。如有 Bypass 的气路，需检查 Bypass 的管路已密闭连接好，且 Bypass 的采气泵处在开启的状态，实际流速约为 13.7 L/min；</li> <li>9、抑制器 Regen Out 接口有气泡间隔，液体均匀流出；</li> <li>10、如双氧水瓶上有加氮气（2.5~3.5）psi，则双氧水瓶上溶液出口处应接有一黑色的反压管，如无氮气，则无需该反压管；</li> <li>11、AIM 软件上的平均采样量在 0.180 m<sup>3</sup> 左右，实时采样流速在 3 L/min 左右；</li> <li>12、AIM 软件主界面正常显示刷新监测结果；</li> <li>13、URG 的谱图基线平稳良好，无鬼峰与大的波动出现；</li> <li>14、抑制器电流设置正常，控制面板界面的抑制器电流为正常设置值。</li> </ol>

WAGA	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、检查离子色谱柱压是否正常（阳离子色谱一般在 1000 psi~1500 psi，阴离子色谱一般在 1200 psi~1800 psi）；</li> <li>2、检查离子色谱的色谱图，色谱峰是否正常；</li> <li>3、检查仪器是否存在漏液现象，并找到泄漏来源；</li> <li>4、检查平行板运行状况，是否正常进出水；</li> <li>5、检查蒸汽发生器加热棒状况，是否正常产生蒸汽。</li> </ol>
IGAC	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、每个样品加入定量的内标溶液，以此判断监测数据有无异常，内标溶液浓度的三倍标准偏差设为上下限，超过此限的数值应特别查验，判断其数据有效性(仪器可智能判断)；</li> <li>2、查验离子平衡合理性，不合理的数据应特别查验，判断其数据有效性(仪器可智能判断)；</li> <li>3、针对采样流量、温度、离子色谱管路压力与离子色谱出峰时间进行连续监控，当异常状况发生时，仪器将记录并发出警报邮件。</li> </ol>
仪器	每周维护
GAC	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、更换过滤器；</li> <li>2、加去离子水；</li> <li>3、排废液；</li> <li>4、清洗切割头；</li> <li>5、流量校准。</li> </ol>
MARGA	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、现场配制更换吸收液，更换 SJAC 滤头，清理废液等；</li> <li>2、仪器运行状态核查，记录运行参数。</li> </ol>
URG	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、更换 Particle 在线过滤头。</li> </ol>
WAGA	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、补充吸收液和去离子水；</li> <li>2、更换阴离子和阳离子的淋洗液，更换后视情况启动离子色谱下一个序列；</li> <li>3、更换滤头 1 和滤头 2，更换前需要活化，活化过程为：用 10 ml 优级纯无水乙醇活化过滤头，并用 20 ml 去离子水冲洗干净。</li> </ol>
IGAC	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、每周至少 1 次现场巡检，检查仪器运行状态；</li> <li>2、每周检查户外滤水杯；</li> <li>3、每周检查样品注射器是否充满样品，检查管路是否有气泡与漏液；</li> <li>4、检查溶蚀器和过滤头等是否正常，当发现漏液、进气泡或污染时，应及时更换耗材；</li> <li>5、每周至少更换 1 次颗粒物过滤头，或根据当地污染程度加大更换频率，新过滤头使用前需进行活化；</li> <li>6、检查采样泵是否运转正常；</li> <li>7、检查采样和排气管路是否有漏气或堵塞现象，流路管路是否洁净和畅通，及时发现管路中是否有异物或气泡，必要时更换配件和耗材；</li> <li>8、检查淋洗液和吸收液液位，液位低于容积的 1/5 时应及时更换溶液。每次更换淋洗液后应通过单点核查的方式检查目标离子的保留时间和背景电导率，查看保留时间漂移情况，如漂移超出 0.5 min，应重新更换（配制）淋洗液；</li> <li>9、每周检查废液桶，及时清空。</li> </ol>
仪器	每两周维护
GAC、URG、WAGA	/

IGAC	每两周更换 1 次气体过滤头，或根据当地污染程度加大更换频率，新过滤头使用前需进行活化。
MARGA	1、现场配制阴、阳离子淋洗液，更换溶蚀器滤头； 2、现场检查淋洗液和吸收液液位是否正常，溶蚀器是否漏液。
仪器	每月维护
GAC	1、检查采样头是否堵塞，清理切割器； 2、进行外标校准； 3、校准微差压传感装置的收集体积。
MARGA	1、对采样单元及离子色谱系统管路清洗、除菌； 2、视实际情况更换分离柱、保护柱，在线过滤器滤片。
URG	1、连接蠕动泵的透明特氟龙管最长每 2 个月更换 1 次，建议每月更换 1 次； 2、溶蚀器滤膜每月更换 1 次。
WAGA	1、更换系统所有连接软管； 2、检查、更换蠕动泵泵管； 3、在离子色谱软件界面建立 4 个序列，每个序列包括 400 个样品（sample）； 4、检查采样头是否堵住，清理切割器； 5、校准系统采样流量； 6、校准微差压传感装置的收集体积； 7、更换 10 μm 过滤器滤芯。
IGAC	1、每月进行 1 次采样流量核查，使用经过计量检定的标准流量计对仪器流量进行检查，如流量偏差超过±5%，则进行校准； 2、每月至少清洁 1 次 PM <sub>10</sub> 切割器和 PM <sub>2.5</sub> 切割器，或根据当地污染程度加大清洁频率； 3、每月至少进行 1 次仪器原始数据备份。
仪器	每两个月维护
GAC、 WAGA、IGAC	/
MARGA	1、更换内标液、再生液； 2、更换容器桶内吸滤头。
URG	1、蠕动泵的胶管每 2 个月更换一次； 2、蒸汽发生器到在线颗粒物过滤头的特氟龙透明胶管每 2 个月更换 1 次。
仪器	每季度维护
GAC	1、清洗蒸汽发生器； 2、清洗蛇形冷却管； 3、清洗撞击式采样器； 4、清洗去离子水水桶。
MARGA	/
URG	1、真空采样泵的泵膜每 3 个月更换 1 次； 2、切割头和采样管每 3 个月清洗 1 次； 3、蒸汽发生器单元每 3 个月更换一套，另一套超声清洗，保存备用，更换时必须整套更换。
WAGA	1、更换平行板溶蚀器亲水膜，更换平行板溶蚀器 O 形圈并清洗系统； 2、清洗蒸汽发生器、蛇形冷却管和撞击式采样器；

	<ul style="list-style-type: none"> <li>3、清洗吸收液水桶和去离子水水桶；</li> <li>4、更换 1 μm 过滤头；</li> <li>5、视情况更换色谱柱或保护柱筛板。</li> </ul>
IGAC	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、每季度至少清洗 1 次窗口座及前处理内部管路（进行 1 次灭菌与清洗），或根据当地污染程度加大清洗频率；</li> <li>2、根据作业指导书的要求更换耗材、试剂与配件。</li> </ul>
仪器	半年维护
GAC	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、更换淋洗液罐；</li> <li>2、更换阴离子和阳离子的保护柱和分析柱；</li> <li>3、更换泵前过滤器。</li> </ul>
MARGA	更换磨损件、电磁阀等。
URG	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、系统的六通阀阀芯每半年拆下超声清洗 1 次；</li> <li>2、淋洗液瓶中的过滤头每半年更换 1 次。</li> </ul>
WAGA	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、更换系统所有输水管路；</li> <li>2、更换阴离子和阳离子的保护柱和分析柱。</li> </ul>
IGAC	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、阴、阳离子色谱柱根据柱效情况适时更换，色谱柱与保护柱（保护柱柱芯）需同时更换；</li> <li>2、每半年更换蠕动泵管。</li> </ul>
仪器	年度维护
GAC	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、更换阴离子色谱和阳离子色谱的抑制器；</li> <li>2、检查微量泵是否正常工作；</li> <li>3、更换特氟龙环片；</li> <li>4、全系统检查。</li> </ul>
MARGA	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、更换样品环/样品流路所有特氟龙管；</li> <li>2、更换高压泵的铅杆和密封圈、泵管。</li> </ul>
URG	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、蠕动泵每年更换一台；</li> <li>2、真空采样泵每年更换一台；</li> <li>3、色谱柱和抑制器每年更换一套。</li> </ul>
WAGA	<ul style="list-style-type: none"> <li>1、更换阴离子色谱仪和阳离子色谱仪的抑制器；</li> <li>2、检查微量泵是否正常工作。</li> </ul>
IGAC	/

## 5.8 质量保证和质量控制

### 5.8.1 基本要求

质量保证和质量控制的主要内容与频次要求如下，具体可根据仪器实际运行情况进行调整。

#### 5.8.1.1 采样流量检查

开展采样流量检查，保证采样流量的准确性，满足仪器的质控需求。于 2019 年 1 月～2020 年 1 月期间，选取共计 6 个连续自动监测站点，开展 URG-9000D 和 WAGA-100 仪器

的采样流量检查实验，每月使用经过计量检定合格的 1 级标准流量计对仪器的流量进行检查，记录流量检查结果，结果见表 5.63~表 5.69。

表 5.63 站点 1 URG-9000D 采样流量检查（每月）

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
站点 1	2019.06.13	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.49	-1.1
	2019.07.03	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.28	-2.3
	2019.08.21	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.39	-1.7
	2019.09.23	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.39	-1.7
	2019.10.15	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.75	0.48
	2019.11.27	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.28	-2.3
	2019.12.26	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.26	-2.5
	2020.01.14	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.51	-1.0

表 5.64 站点 2 URG-9000D 采样流量检查（每月）

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
站点 2	2019.01.28	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.80	0.78
	2019.02.25	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.81	0.84
	2019.03.29	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.92	1.5
	2019.04.28	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.78	0.66
	2019.05.27	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.64	-0.18
	2019.06.26	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.47	-1.2
	2019.07.22	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.85	1.1
	2019.08.28	URG-9000D	Defender 510	16.67	17.04	2.2
	2019.09.24	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.79	0.72
	2019.10.24	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.34	-2.0
	2019.11.28	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.41	-1.6
	2019.12.28	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.29	-2.3
	2020.01.14	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.14	-3.2

表 5.65 站点 3 URG-9000D 采样流量检查（每月）

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
站点 3	2019.01.07	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.85	1.1
	2019.02.20	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.82	0.90
	2019.03.23	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.65	-0.12
	2019.04.17	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.92	1.5
	2019.05.21	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.87	1.2
	2019.06.23	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.69	0.12

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
	2019.07.23	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.41	-1.6
	2019.08.19	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.31	-2.2
	2019.09.18	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.69	0.12
	2019.10.24	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.50	-1.0
	2019.11.29	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.59	-0.48
	2019.12.07	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.50	-1.0
	2020.01.20	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.78	0.66

表 5.66 站点 4 WAGA-100 采样流量检查（每月）

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
站点 4	2019.01.19	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.82	0.72
	2019.02.20	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.83	0.78
	2019.03.20	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.81	0.66
	2019.04.15	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.78	0.48
	2019.06.03	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.35	-2.1
	2019.07.05	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.44	-1.6
	2019.08.01	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.62	-0.48
	2019.09.02	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.85	0.90
	2019.10.03	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.71	0.060
	2019.11.01	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.53	-1.0
	2019.12.04	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.58	-0.72
	2020.01.12	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.88	1.1

表 5.67 站点 5 WAGA-100 采样流量检查（每月）

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
站点 5	2019.02.28	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.72	0.12
	2019.03.25	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.30	-2.4
	2019.04.26	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.90	1.2
	2019.05.15	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.60	-0.60
	2019.06.20	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.60	-0.60
	2019.07.15	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.71	0.060
	2019.08.25	WAGA-100	ALICAT	16.7	16.66	-0.24
	2019.09.05	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.50	-1.2
	2019.10.17	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.52	-1.1
	2019.11.08	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.63	-0.42

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
	2019.12.13	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.71	0.060
	2020.01.15	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.68	-0.12

表 5.68 站点 6 WAGA-100 采样流量检查（每月）

站点	日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
站点 6	2019.04.17	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.71	0.060
	2019.05.08	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.72	0.12
	2019.06.25	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.65	-0.30
	2019.07.24	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.55	-0.90
	2019.08.12	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.71	0.060
	2019.09.24	WAGA-100	Defender 510	16.7	17.45	4.5
	2019.10.16	WAGA-100	Defender 510	16.7	17.36	4.0
	2019.11.09	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.79	0.54
	2019.12.16	WAGA-100	Defender 510	16.7	17.07	2.2
	2019.01.10	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.38	-1.9

表 5.69 采样流量检查结果汇总

序号	站点	实验日期	监测仪器型号	流量计型号	设定流量 (L/min)	实测流量 (L/min)	平均流量偏差 (%)
1	站点 1	2019.06~ 2020.01	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.26~16.75	-2.5~0.48
2	站点 2	2019.01~ 2020.01	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.14~17.04	-3.2~2.2
3	站点 3	2019.01~ 2020.01	URG-9000D	Defender 510	16.67	16.31~16.92	-2.2~1.5
4	站点 4	2019.01~ 2020.01	WAGA-100	Defender 510/ALICAT	16.7	16.35~16.88	-2.1~1.1
5	站点 5	2019.02~ 2020.01	WAGA-100	Defender 510/ALICAT	16.7	16.30~16.90	-2.4~1.2
6	站点 6	2019.04~ 2020.01	WAGA-100	Defender 510	16.7	16.38~17.45	-1.9~4.5
平均流量偏差 (%)			-3.2~4.5				

由实验结果可知，对于两种型号水溶性离子连续自动监测仪，连续半年以上的逐月流量检查实验表明，实测流量与设定流量之间的误差均能保持在±5%范围内。

本标准规定每月至少对仪器进行 1 次采样流量检查，使用经过计量检定合格的 1 级标准流量计对仪器采样流量进行测量，实测流量与仪器设定流量的相对误差应在±5%范围



内，且示值流量与实测流量的相对误差应在±2%范围内，否则应及时对仪器采样流量进行校准。

### 5.8.1.2 温度测量结果检查

为了保证仪器监测数据在工况和实况之间转换的准确性，需定期开展环境温度测量结果检查。于2019年1月~2020年1月期间，选取共计6个连续自动监测站点，开展URG-9000D和WAGA-100仪器的温度测量检查实验，每月使用经过计量检定合格的1级温度计对仪器的温度测量结果进行检查，记录温度测量检查结果，结果见表5.70~表5.76。

表 5.70 站点 1 URG-9000D 温度测量结果检查

站点	日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
站点 1	2019.06.22	35.4	34.6	0.8
	2019.07.22	30.4	31.5	-1.1
	2019.08.15	36.1	36.6	-0.5
	2019.09.23	32.2	33.1	-0.9
	2019.10.25	9.0	10.8	-1.8
	2019.11.21	5.4	5.6	-0.2
	2019.12.26	3.3	3.0	0.3
	2020.01.14	2.0	2.3	-0.3

表 5.71 站点 2 URG-9000D 温度测量结果检查

站点	日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
站点 2	2019.01.28	1.8	1.5	0.3
	2019.02.25	1.8	1.4	0.4
	2019.03.16	5.5	6.1	-0.6
	2019.04.28	16.5	16.9	-0.4
	2019.05.21	27.7	26.4	1.3
	2019.06.26	34.8	35.7	-0.9
	2019.07.22	38.1	37.3	0.8
	2019.08.21	31.5	32.4	-0.9
	2019.09.24	24.6	24.2	0.4
	2019.10.23	15.4	17.2	-1.8
	2019.11.28	5.2	4.4	0.8
	2019.12.28	2.7	2.7	0.0
	2020.01.14	0.1	0.0	0.1

表 5.72 站点 3 URG-9000D 温度测量结果检查

站点	日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
站点 3	2019.01.02	0.7	0.8	-0.1
	2019.02.04	1.5	1.2	0.3

站点	日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
	2019.03.01	13.5	13.5	0.0
	2019.04.03	15.3	15.8	-0.5
	2019.05.01	17.6	17.2	0.4
	2019.06.04	22.1	22.8	-0.7
	2019.07.05	25.9	25.7	0.2
	2019.08.01	29.0	29.3	-0.3
	2019.09.02	20.7	20.9	-0.2
	2019.10.04	21.5	22.1	-0.6
	2019.11.03	4.9	5.3	-0.4
	2019.12.01	4.9	4.6	0.3
	2020.01.02	-0.1	1.0	-1.1

表 5.73 站点 4 WAGA-100 温度测量结果检查

站点	日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
站点 4	2019.06.03	40.0	38.9	1.1
	2019.07.05	40.3	40.0	0.3
	2019.08.01	33.1	31.9	1.2
	2019.09.02	33.9	34.7	-0.8
	2019.10.03	33.3	34.1	-0.8
	2019.11.01	21.3	22.7	-1.4
	2019.12.04	9.3	8.5	0.8
	2020.01.12	5.1	5.9	-0.8

表 5.74 站点 5 WAGA-100 温度测量结果检查

站点	日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
站点 5	2019.02.28	15.7	15.2	0.5
	2019.04.26	24.3	24.0	0.3
	2019.05.15	38.1	38.1	0.0
	2019.06.20	25.5	25.0	0.5
	2019.07.15	34.4	34.5	-0.1
	2019.08.25	25.5	25.6	-0.1
	2019.09.05	31.7	31.6	0.1
	2019.10.17	19.9	19.8	0.1
	2019.11.08	21.5	22.0	-0.5
	2019.12.13	18.3	18.2	0.1
	2020.01.15	3.1	3.2	-0.1

表 5.75 站点 6 WAGA-100 温度测量结果检查

站点	日期	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
站点 6	2019.07.24	34.7	34.8	-0.1
	2019.08.12	25.9	26.6	-0.7
	2019.09.24	30.6	30.8	-0.2
	2019.10.16	15.0	15.3	-0.3
	2019.11.09	16.8	17.3	-0.5
	2019.12.16	6.3	6.3	0.0
	2020.01.10	8.4	9.2	-0.8

表 5.76 温度测量结果检查汇总

序号	站点	日期	监测仪器型号	仪器显示温度 (°C)	实测温度 (°C)	示值误差 (°C)
1	站点 1	2019.6~2020.1	URG-9000D	2.0~36.1	2.3~36.6	-1.8~0.8
2	站点 2	2019.1~2020.1	URG-9000D	0.1~38.1	0.0~37.3	-1.8~1.3
3	站点 3	2019.1~2020.1	URG-9000D	-0.1~29.0	0.8~29.3	-1.1~0.4
4	站点 4	2019.6~2020.1	WAGA-100	5.1~40.3	5.9~40.0	-1.4~1.2
5	站点 5	2019.2~2020.1	WAGA-100	3.1~38.1	3.2~38.1	-0.5~0.5
6	站点 6	2019.7~2020.1	WAGA-100	6.3~34.7	6.3~34.8	-0.8~0.0
温度误差范围 (°C)		-1.8~1.3				

由实验结果可知,对于两种型号水溶性离子连续自动监测仪,连续半年以上的逐月温度测量检查实验表明,仪器显示温度与实测温度之间的误差均能保持在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 范围内,温度测量示值误差对水溶性离子组分结果计算中的采样体积影响保持稳定可控。

本标准规定每月至少对仪器进行 1 次温度测量示值检查,使用经过计量检定合格的 1 级标准温度计对仪器环境温度进行测量,仪器显示的环境温度值与实测的环境温度值的误差应在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 范围内,否则应及时对仪器温度示值进行校准。

### 5.8.1.3 大气压测量结果检查

为了保证仪器分析数据在工况和实况之间转换的准确性,需定期开展环境大气压测量结果检查。于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间,选取共计 6 个连续自动监测站点,开展 URG-9000D 和 WAGA-100 仪器的大气压测量检查实验,每月使用经过计量检定合格的 0.5 级标准气压计对仪器的大气压测量结果进行检查,记录大气压测量检查结果,结果见表 5.77~表 5.83。

表 5.77 站点 1 URG-9000D 大气压测量结果检查

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
	2019.06.22	URG-9000D	LTP-03	98.85	99.64	-0.79

站点 1	2019.07.22	URG-9000D	LTP-03	98.63	99.22	-0.59
	2019.08.15	URG-9000D	LTP-03	98.28	98.97	-0.69
	2019.09.23	URG-9000D	LTP-03	99.96	100.75	-0.79
	2019.10.25	URG-9000D	LTP-03	101.28	101.97	-0.69
	2019.11.21	URG-9000D	LTP-03	100.94	101.43	-0.49
	2019.12.26	URG-9000D	LTP-03	100.82	101.31	-0.49
	2020.01.14	URG-9000D	LTP-03	101.72	101.31	0.41

表 5.78 站点 2 URG-9000D 大气压测量结果检查

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
站点 2	2019.01.28	URG-9000D	LTP-03	102.38	102.59	-0.21
	2019.02.25	URG-9000D	LTP-03	101.38	101.76	-0.38
	2019.03.16	URG-9000D	LTP-03	101.13	101.44	-0.31
	2019.04.28	URG-9000D	LTP-03	100.83	101.08	-0.25
	2019.05.21	URG-9000D	LTP-03	99.98	100.31	-0.33
	2019.06.26	URG-9000D	LTP-03	99.57	100.23	-0.66
	2019.07.22	URG-9000D	LTP-03	99.68	100.06	-0.38
	2019.08.21	URG-9000D	LTP-03	100.08	100.19	-0.11
	2019.09.24	URG-9000D	LTP-03	101.35	101.90	-0.55
	2019.10.23	URG-9000D	LTP-03	100.91	101.65	-0.74
	2019.11.28	URG-9000D	LTP-03	102.77	103.47	-0.70
	2019.12.28	URG-9000D	LTP-03	101.23	101.76	-0.53
	2020.01.14	URG-9000D	LTP-03	102.31	102.81	-0.50

表 5.79 站点 3 URG-9000D 大气压测量结果检查

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
站点 3	2019.01.10	URG-9000D	LTP-03	97.46	97.12	0.34
	2019.02.11	URG-9000D	LTP-03	97.24	97.03	0.21
	2019.03.10	URG-9000D	LTP-03	97.35	97.56	-0.21
	2019.04.15	URG-9000D	LTP-03	96.95	96.75	0.20
	2019.05.10	URG-9000D	LTP-03	96.02	95.88	0.14
	2019.06.23	URG-9000D	LTP-03	95.22	95.62	-0.40
	2019.07.23	URG-9000D	LTP-03	96.10	95.89	0.21
	2019.08.29	URG-9000D	LTP-03	96.57	97.03	-0.46
	2019.09.17	URG-9000D	LTP-03	97.44	97.76	-0.32
	2019.10.27	URG-9000D	LTP-03	97.19	97.53	-0.34

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
	2019.11.29	URG-9000D	LTP-03	97.78	98.23	-0.45
	2019.12.17	URG-9000D	LTP-03	96.82	97.45	-0.63
	2020.01.20	URG-9000D	LTP-03	97.79	98.35	-0.56

表 5.80 站点 4 WAGA-100 大气压测量结果检查

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
站点 4	2019.06.03	WAGA-100	SPORTSTAR	99.83	99.15	0.68
	2019.07.05	WAGA-100	SPORTSTAR	98.41	98.44	-0.03
	2019.08.01	WAGA-100	SPORTSTAR	99.82	99.69	0.13
	2019.09.02	WAGA-100	Kestrel-5500	100.73	100.87	-0.14
	2019.10.03	WAGA-100	Kestrel-5500	100.48	100.43	0.05
	2019.11.01	WAGA-100	Kestrel-5500	101.78	101.58	0.20
	2019.12.04	WAGA-100	Kestrel-5500	102.42	102.32	0.10
	2020.01.12	WAGA-100	Kestrel-5500	101.54	101.45	0.09

表 5.81 站点 5 WAGA-100 大气压测量结果检查

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
站点 5	2019.03.28	WAGA-100	Kestrel-5500	101.60	100.70	0.90
	2019.04.26	WAGA-100	Kestrel-5500	99.80	99.52	0.28
	2019.05.15	WAGA-100	SPORTSTAR	99.00	98.62	0.38
	2019.06.20	WAGA-100	SPORTSTAR	99.00	99.30	-0.30
	2019.07.15	WAGA-100	SPORTSTAR	99.01	99.02	-0.01
	2019.08.25	WAGA-100	Kestrel-5500	99.96	100.00	-0.04
	2019.09.05	WAGA-100	Kestrel-5500	99.47	99.40	0.07
	2019.10.17	WAGA-100	Kestrel-5500	101.37	101.22	0.15
	2019.11.08	WAGA-100	Kestrel-5500	101.13	101.05	0.08
	2019.12.13	WAGA-100	Kestrel-5500	101.16	101.11	0.05
	2020.01.15	WAGA-100	Kestrel-5500	101.58	101.66	-0.08

表 5.82 站点 6 WAGA-100 大气压测量结果检查

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
站点 6	2019.07.24	WAGA-100	Kestrel-5500	99.17	99.20	-0.03
	2019.08.12	WAGA-100	Kestrel-5500	98.92	98.91	0.01

站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
	2019.09.24	WAGA-100	Kestrel-5500	100.41	101.23	-0.82
	2019.10.16	WAGA-100	Kestrel-5500	101.41	102.30	-0.89
	2019.11.09	WAGA-100	Kestrel-5500	100.87	101.70	-0.83
	2019.12.16	WAGA-100	Kestrel-5500	100.87	100.89	-0.02
	2020.01.10	WAGA-100	Kestrel-5500	101.81	101.74	0.07

表 5.83 大气压测量结果检查汇总

序号	站点	日期	监测仪器型号	气压计型号	仪器显示气压 (kPa)	实测气压 (kPa)	示值误差 (kPa)
1	站点 1	2019.06~ 2020.01	URG-9000D	LTP-303	98.28~101.72	98.97~101.97	-0.79~0.41
2	站点 2	2019.01~ 2020.01	URG-9000D	LTP-303	99.57~102.77	100.06~103.47	-0.74~-0.11
3	站点 3	2019.01~ 2020.01	URG-9000D	LTP-303	95.22~97.79	95.62~98.35	-0.63~0.34
4	站点 4	2019.06~ 2020.01	WAGA-100	Kestrel- 5500/SPORTSTAR	98.41~102.42	98.44~102.32	-0.14~0.68
5	站点 5	2019.03~ 2020.01	WAGA-100	Kestrel- 5500/SPORTSTAR	99.00~101.60	98.62~101.66	-0.30~0.90
6	站点 6	2019.07~ 2020.01	WAGA-100	Kestrel-5500	98.92~101.81	98.91~102.30	-0.89~0.07
大气压示值误差范围 (kPa)		-0.89~0.90					

由实验结果可知，对于两种型号水溶性离子连续自动监测仪，连续半年以上的逐月大气压测量检查实验表明，仪器显示气压与实测气压之间的误差均能保持在±1 kPa 范围内，大气压测量示值误差对水溶性离子组分结果计算中的采样体积影响保持稳定可控。

本标准规定每月至少对仪器进行 1 次大气压测量示值检查，使用经过计量检定合格的 0.5 级标准气压计对仪器环境大气压进行测量，仪器显示的环境大气压值与实测的环境大气压值的误差应在±1 kPa 范围内，否则应及时对仪器大气压示值进行校准。

#### 5.8.1.4 中间浓度点检查

开展校准曲线中间浓度点检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 3 个连续自动监测站点，开展 URG-9000D 和 WAGA-100 仪器的校准曲线中间浓度点检查实验，每周对氯离子 (Cl<sup>-</sup>)、硝酸根离子 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、硫酸根离子 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、钠离子 (Na<sup>+</sup>)、铵根离子 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、钾离子 (K<sup>+</sup>)、镁离子 (Mg<sup>2+</sup>)、钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 进行校准曲线中间浓度点检查，记录校准曲线中间浓度点检查结果，结果见表 5.84~表 5.87。

表 5.84 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线中间浓度点检查 (每周)

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.03.18	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.498	0.946	0.912	0.517	0.965	0.506	0.494	0.487
	相对误差 (%)	-0.40	-5.4	-8.8	3.4	-3.5	1.2	-1.2	-2.6
2019.03.25	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.528	0.912	0.964	0.514	0.896	0.416	0.477	0.484
	相对误差 (%)	5.6	-8.8	-3.6	2.8	-10	-17	-4.6	-3.2
2019.04.09	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.523	0.905	0.969	0.543	0.955	0.459	0.498	0.504
	相对误差 (%)	4.6	-9.5	-3.1	8.6	-4.5	-8.2	-0.40	0.80
2019.04.15	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.501	0.998	0.975	0.487	0.935	0.478	0.496	0.509
	相对误差 (%)	0.20	-0.20	-2.5	-2.6	-6.5	-4.4	-0.80	1.8
2019.04.23	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.505	0.987	0.926	0.516	0.919	0.442	0.493	0.513
	相对误差 (%)	1.0	-1.3	-7.4	3.2	-8.1	-12	-1.4	2.6
2019.04.29	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.519	0.997	0.972	0.512	0.915	0.473	0.495	0.519
	相对误差 (%)	3.8	-0.30	-2.8	2.4	-8.5	-5.4	-1.0	3.8
2019.05.07	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.520	0.919	0.965	0.541	0.907	0.475	0.495	0.528
	相对误差 (%)	4.0	-8.1	-3.5	8.2	-9.3	-5.0	-1.0	5.6
2019.05.13	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.535	0.997	0.925	0.528	0.896	0.463	0.507	0.503
	相对误差 (%)	7.0	-0.30	-7.5	5.6	-10	-7.4	1.4	0.60
2019.05.21	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.516	0.908	0.990	0.505	0.962	0.479	0.488	0.492
	相对误差 (%)	3.2	-9.2	-1.0	1.0	-3.8	-4.2	-2.4	-1.6
2019.05.28	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.510	0.909	0.970	0.520	0.949	0.470	0.498	0.522
	相对误差 (%)	2.0	-9.1	-3.0	4.0	-5.1	-6.0	-0.40	4.4
2019.06.06	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.519	0.977	0.934	0.536	1.028	0.465	0.502	0.540
	相对误差 (%)	3.8	-2.3	-6.6	7.2	2.8	-7.0	0.40	8.0
2019.06.13	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.524	0.968	0.925	0.541	0.940	0.465	0.492	0.520
	相对误差 (%)	4.8	-3.2	-7.5	8.2	-6.0	-7.0	-1.6	4.0
2019.06.22	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.524	1.009	0.993	0.511	0.940	0.484	0.488	0.497
	相对误差 (%)	4.8	0.90	-0.70	2.2	-6.0	-3.2	-2.4	-0.60
2019.06.27	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	0.515	0.970	0.945	0.521	0.975	0.466	0.477	0.463
	相对误差 (%)	3.0	-3.0	-5.5	4.2	-2.5	-6.8	-4.6	-7.4
2019.07.03	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.536	0.984	0.965	0.538	1.082	0.460	0.480	0.476
	相对误差 (%)	7.2	-1.6	-3.5	7.6	8.2	-8.0	-4.0	-4.8
2019.07.10	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.529	0.961	0.948	0.524	1.038	0.477	0.476	0.472
	相对误差 (%)	5.8	-3.9	-5.2	4.8	3.8	-4.6	-4.8	-5.6
2019.07.17	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.502	0.965	0.947	0.535	1.034	0.458	0.481	0.481
	相对误差 (%)	0.40	-3.5	-5.3	7.0	3.4	-8.4	-3.8	-3.8
2019.07.30	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.541	0.984	0.946	0.544	0.926	0.489	0.481	0.501
	相对误差 (%)	8.2	-1.6	-5.4	8.8	-7.4	-2.2	-3.8	0.20
2019.08.06	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.541	0.975	0.936	0.533	0.958	0.468	0.478	0.502
	相对误差 (%)	8.2	-2.5	-6.4	6.6	-4.2	-6.4	-4.4	0.40
2019.08.13	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.528	0.969	0.925	0.537	0.948	0.484	0.470	0.467
	相对误差 (%)	5.6	-3.1	-7.5	7.4	-5.2	-3.2	-6.0	-6.6
2019.08.27	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.831	0.795	0.776	0.260	0.275	0.241	0.260	0.275
	相对误差 (%)	3.9	-0.63	-3.0	4.0	10	-3.6	4.0	10
2019.09.03	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.854	0.802	0.786	0.272	0.273	0.226	0.263	0.274
	相对误差 (%)	6.7	0.25	-1.8	8.8	9.2	-9.6	5.2	9.6
2019.09.10	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.802	0.802	0.776	0.233	0.270	0.232	0.231	0.232
	相对误差 (%)	0.25	0.25	-3.0	-6.8	8.0	-7.2	-7.6	-7.2
2019.09.18	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.826	0.804	0.795	0.274	0.270	0.268	0.246	0.260
	相对误差 (%)	3.2	0.50	-0.63	9.6	8.0	7.2	-1.6	4.0
2019.09.23	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.798	0.802	0.787	0.495	0.528	0.495	0.499	0.486
	相对误差 (%)	-0.25	0.25	-1.6	-1.0	5.6	-1.0	-0.20	-2.8
2019.09.30	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.809	0.789	0.769	0.539	0.535	0.462	0.525	0.533
	相对误差 (%)	1.1	-1.4	-3.9	7.8	7.0	-7.6	5.0	6.6
2019.10.09	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.845	0.798	0.786	0.545	0.530	0.526	0.504	0.509
	相对误差 (%)	5.6	-0.25	-1.8	9.0	6.0	5.2	0.80	1.8
2019.10.15	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500



时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	0.858	0.805	0.810	0.546	0.540	0.475	0.519	0.543
	相对误差 (%)	7.2	0.63	1.3	9.2	8.0	-5.0	3.8	8.6
2019.10.22	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.488	0.495	0.495	0.507	0.540	0.504	0.505	0.502
	相对误差 (%)	-2.4	-1.0	-1.0	1.4	8.0	0.80	1.0	0.40
2019.10.29	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.512	0.501	0.495	0.475	0.520	0.474	0.460	0.464
	相对误差 (%)	2.4	0.20	-1.0	-5.0	4.0	-5.2	-8.0	-7.2
2019.11.05	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.538	0.503	0.538	0.519	0.529	0.516	0.470	0.483
	相对误差 (%)	7.6	0.60	7.6	3.8	5.8	3.2	-6.0	-3.4
2019.11.12	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.535	0.513	0.506	0.541	0.546	0.541	0.508	0.531
	相对误差 (%)	7.0	2.6	1.2	8.2	9.2	8.2	1.6	6.2
2019.11.19	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.471	0.471	0.463	0.487	0.530	0.511	0.495	0.490
	相对误差 (%)	-5.8	-5.8	-7.4	-2.6	6.0	2.2	-1.0	-2.0
2019.11.27	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.535	0.548	0.530	0.506	0.544	0.529	0.510	0.513
	相对误差 (%)	7.0	9.6	6.0	1.2	8.8	5.8	2.0	2.6
2019.12.04	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.535	0.549	0.527	0.524	0.518	0.540	0.482	0.494
	相对误差 (%)	7.0	9.8	5.4	4.8	3.6	8.0	-3.6	-1.2
2019.12.12	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.517	0.547	0.514	0.522	0.506	0.537	0.472	0.490
	相对误差 (%)	3.4	9.4	2.8	4.4	1.2	7.4	-5.6	-2.0
2019.12.18	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.502	0.506	0.505	0.491	0.538	0.507	0.505	0.500
	相对误差 (%)	0.40	1.2	1.0	-1.8	7.6	1.4	1.0	0.0
2019.12.26	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.506	0.497	0.494	0.487	0.533	0.485	0.467	0.503
	相对误差 (%)	1.2	-0.60	-1.2	-2.6	6.6	-3.0	-6.6	0.60
2020.01.02	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.529	0.514	0.503	0.504	0.526	0.520	0.493	0.502
	相对误差 (%)	5.8	2.8	0.60	0.80	5.2	4.0	-1.4	0.40
2020.01.08	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.544	0.516	0.494	0.532	0.522	0.523	0.476	0.487
	相对误差 (%)	8.8	3.2	-1.2	6.4	4.4	4.6	-4.8	-2.6
2020.01.14	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.500	0.504	0.513	0.488	0.516	0.503	0.497	0.493
	相对误差 (%)	0.0	0.80	2.6	-2.4	3.2	0.60	-0.60	-1.4
2020.01.20	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	0.535	0.533	0.531	0.476	0.501	0.457	0.467	0.462
	相对误差 (%)	7.0	6.6	6.2	-4.8	0.20	-8.6	-6.6	-7.6
2020.01.28	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.534	0.543	0.548	0.516	0.513	0.507	0.474	0.486
	相对误差 (%)	6.8	8.6	9.6	3.2	2.6	1.4	-5.2	-2.8
误差范围 (%)		-5.8~ 8.8	-9.5~ 9.8	-8.8~ 9.6	-6.8~ 9.6	-10~10	-17~ 8.2	-8.0~ 5.2	-7.6~10

表 5.85 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线中间浓度点检查 (每周)

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.03.22	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.450	0.930	0.970	0.500	1.080	0.480	0.490	0.490
	相对误差 (%)	-10	-7.0	-3.0	0.0	8.0	-4.0	-2.0	-2.0
2019.03.29	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.497	0.965	0.972	0.541	1.076	0.481	0.494	0.489
	相对误差 (%)	-0.60	-3.5	-2.8	8.2	7.6	-3.8	-1.2	-2.2
2019.04.04	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.509	0.976	0.982	0.526	1.053	0.476	0.486	0.479
	相对误差 (%)	1.8	-2.4	-1.8	5.2	5.3	-4.8	-2.8	-4.2
2019.04.11	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.490	0.974	0.976	0.540	1.053	0.512	0.489	0.492
	相对误差 (%)	-2.0	-2.6	-2.4	8.0	5.3	2.4	-2.2	-1.6
2019.04.18	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.477	0.981	1.028	0.489	1.011	0.492	0.510	0.509
	相对误差 (%)	-4.6	-1.9	2.8	-2.2	1.1	-1.6	2.0	1.8
2019.04.22	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.494	0.973	0.923	0.477	1.040	0.475	0.511	0.525
	相对误差 (%)	-1.2	-2.7	-7.7	-4.6	4.0	-5.0	2.2	5.0
2019.04.30	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.517	0.971	0.924	0.499	1.097	0.461	0.495	0.527
	相对误差 (%)	3.4	-2.9	-7.6	-0.20	9.7	-7.8	-1.0	5.4
2019.05.06	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.533	1.016	0.936	0.549	1.099	0.500	0.517	0.548
	相对误差 (%)	6.6	1.6	-6.4	9.8	9.9	0.0	3.4	9.6
2019.05.13	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.520	0.929	0.927	0.541	1.096	0.529	0.494	0.500
	相对误差 (%)	4.0	-7.1	-7.3	8.2	9.6	5.8	-1.2	0.0
2019.05.21	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	0.530	0.993	0.926	0.502	0.995	0.530	0.498	0.465
	相对误差 (%)	6.0	-0.70	-7.4	0.40	-0.50	6.0	-0.40	-7.0
2019.05.27	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.546	1.056	0.908	0.533	1.047	0.492	0.479	0.453
	相对误差 (%)	9.2	5.6	-9.2	6.6	4.7	-1.6	-4.2	-9.4
2019.06.03	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.549	0.930	0.909	0.537	1.021	0.512	0.499	0.479
	相对误差 (%)	9.8	-7.0	-9.1	7.4	2.1	2.4	-0.20	-4.2
2019.06.10	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.542	0.950	0.950	0.549	0.936	0.512	0.486	0.475
	相对误差 (%)	8.4	-5.0	-5.0	9.8	-6.4	2.4	-2.8	-5.0
2019.06.18	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.545	1.012	1.002	0.520	0.902	0.468	0.538	0.486
	相对误差 (%)	9.0	1.2	0.20	4.0	-9.8	-6.4	7.6	-2.8
2019.06.24	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.485	0.955	0.973	0.496	0.951	0.511	0.504	0.493
	相对误差 (%)	-3.0	-4.5	-2.7	-0.80	-4.9	2.2	0.80	-1.4
2019.07.01	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.540	1.038	0.942	0.528	1.049	0.498	0.511	0.481
	相对误差 (%)	8.0	3.8	-5.8	5.6	4.9	-0.40	2.2	-3.8
2019.07.08	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.546	1.022	0.934	0.538	0.995	0.535	0.510	0.492
	相对误差 (%)	9.2	2.2	-6.6	7.6	-0.50	7.0	2.0	-1.6
2019.07.12	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.544	0.970	1.021	0.539	1.004	0.519	0.526	0.504
	相对误差 (%)	8.8	-3.0	2.1	7.8	0.40	3.8	5.2	0.80
2019.07.15	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.544	0.970	1.021	0.539	1.004	0.519	0.526	0.504
	相对误差 (%)	8.8	-3.0	2.1	7.8	0.40	3.8	5.2	0.80
2019.07.22	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.499	0.954	0.967	0.509	0.944	0.517	0.507	0.504
	相对误差 (%)	-0.20	-4.6	-3.3	1.8	-5.6	3.4	1.4	0.80
2019.07.30	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.539	1.018	1.014	0.537	0.946	0.469	0.494	0.491
	相对误差 (%)	7.8	1.8	1.4	7.4	-5.4	-6.2	-1.2	-1.8
2019.08.06	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.531	1.022	1.023	0.537	0.937	0.488	0.495	0.499
	相对误差 (%)	6.2	2.2	2.3	7.4	-6.3	-2.4	-1.0	-0.20
2019.08.13	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	0.532	1.030	1.032	0.527	0.949	0.483	0.513	0.494
	相对误差 (%)	6.4	3.0	3.2	5.4	-5.1	-3.4	2.6	-1.2
2019.08.21	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.788	0.789	0.875	0.249	0.275	0.231	0.256	0.257
	相对误差 (%)	-1.5	-1.4	9.4	-0.40	10	-7.6	2.4	2.8
2019.08.28	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.854	0.838	0.861	0.269	0.269	0.229	0.259	0.260
	相对误差 (%)	6.7	4.7	7.6	7.6	7.6	-8.4	3.6	4.0
2019.09.04	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.804	0.776	0.816	0.268	0.270	0.274	0.252	0.260
	相对误差 (%)	0.50	-3.0	2.0	7.2	8.0	9.6	0.80	4.0
2019.09.12	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.800	0.775	0.817	0.271	0.272	0.235	0.247	0.250
	相对误差 (%)	0.0	-3.1	2.1	8.4	8.8	-6.0	-1.2	0.0
2019.09.20	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.804	0.769	0.800	0.264	0.264	0.254	0.260	0.265
	相对误差 (%)	0.50	-3.9	0.0	5.6	5.6	1.6	4.0	6.0
2019.10.06	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.753	0.737	0.795	0.516	0.547	0.453	0.510	0.503
	相对误差 (%)	-5.9	-7.9	-0.63	3.2	9.4	-9.4	2.0	0.60
2019.10.12	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.827	0.798	0.805	0.518	0.542	0.471	0.504	0.515
	相对误差 (%)	3.4	-0.25	0.63	3.6	8.4	-5.8	0.80	3.0
2019.10.18	理论值 (mg/L)	0.800	0.800	0.800	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.797	0.806	0.812	0.529	0.537	0.471	0.496	0.474
	相对误差 (%)	-0.38	0.75	1.5	5.8	7.4	-5.8	-0.80	-5.2
2019.10.31	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.485	0.459	0.501	0.499	0.529	0.488	0.489	0.507
	相对误差 (%)	-3.0	-8.2	0.20	-0.20	5.8	-2.4	-2.2	1.4
2019.11.07	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.517	0.474	0.493	0.512	0.543	0.484	0.503	0.519
	相对误差 (%)	3.4	-5.2	-1.4	2.4	8.6	-3.2	0.60	3.8
2019.11.14	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.535	0.462	0.484	0.543	0.541	0.469	0.501	0.528
	相对误差 (%)	7.0	-7.6	-3.2	8.6	8.2	-6.2	0.20	5.6
2019.11.28	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.499	0.473	0.496	0.538	0.518	0.482	0.500	0.513
	相对误差 (%)	-0.20	-5.4	-0.80	7.6	3.6	-3.6	0.0	2.6
2019.12.06	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	实测值 (mg/L)	0.536	0.491	0.536	0.537	0.527	0.493	0.492	0.513
	相对误差 (%)	7.2	-1.8	7.2	7.4	5.4	-1.4	-1.6	2.6
2019.12.13	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.539	0.494	0.536	0.538	0.531	0.527	0.524	0.522
	相对误差 (%)	7.8	-1.2	7.2	7.6	6.2	5.4	4.8	4.4
2019.12.28	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.485	0.512	0.490	0.539	0.533	0.522	0.522	0.508
	相对误差 (%)	-3.0	2.4	-2.0	7.8	6.6	4.4	4.4	1.6
2020.01.03	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.510	0.510	0.478	0.538	0.520	0.526	0.495	0.516
	相对误差 (%)	2.0	2.0	-4.4	7.6	4.0	5.2	-1.0	3.2
2020.01.09	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.524	0.455	0.538	0.532	0.524	0.517	0.510	0.527
	相对误差 (%)	4.8	-9.0	7.6	6.4	4.8	3.4	2.0	5.4
2020.01.23	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.464	0.481	0.469	0.510	0.529	0.479	0.490	0.503
	相对误差 (%)	-7.2	-3.8	-6.2	2.0	5.8	-4.2	-2.0	0.60
2020.01.27	理论值 (mg/L)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.522	0.496	0.491	0.534	0.535	0.518	0.497	0.529
	相对误差 (%)	4.4	-0.80	-1.8	6.8	7.0	3.6	-0.60	5.8
误差范围 (%)		-10~ 9.8	-9.0~ 5.6	-9.2~ 9.4	-4.6~ 9.8	-9.8~ 10	-9.4~ 9.6	-4.2~ 7.6	-9.4~ 9.6

表 5.86 站点 3 URG-9000D 仪器校准曲线中间浓度点检查 (每周)

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.04.04	理论值 (mg/L)	0.460	0.900	0.960	0.500	1.080	0.470	0.490	0.485
	实测值 (mg/L)	0.470	0.890	0.970	0.510	1.090	0.470	0.490	0.500
	相对误差 (%)	2.2	-1.1	1.0	2.0	0.93	0.0	0.0	3.1
2019.04.10	理论值 (mg/L)	0.464	0.901	0.968	0.500	1.080	0.470	0.490	0.485
	实测值 (mg/L)	0.475	0.963	1.000	0.540	0.976	0.517	0.500	0.500
	相对误差 (%)	2.4	6.9	3.3	8.0	-9.6	10	2.0	3.1
2019.04.18	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.490	0.963	0.940	0.510	1.060	0.460	0.500	0.530
	相对误差 (%)	-2.0	-3.7	-6.0	2.0	6.0	-8.0	0.0	6.0
2019.04.26	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.500	0.944	0.982	0.540	0.974	0.500	0.500	0.540
	相对误差 (%)	0.0	-5.6	-1.8	8.0	-2.6	0.0	0.0	8.0

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.05.01	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.510	0.906	0.968	0.546	1.020	0.520	0.490	0.540
	相对误差 (%)	2.0	-9.4	-3.2	9.2	2.0	4.0	-2.0	8.0
2019.05.08	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.504	0.923	0.981	0.551	1.092	0.517	0.498	0.544
	相对误差 (%)	0.80	-7.7	-1.9	10	9.2	3.4	-0.40	8.8
2019.05.14	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.503	0.911	1.096	0.544	1.058	0.500	0.476	0.520
	相对误差 (%)	0.60	-8.9	9.6	8.8	5.8	0.0	-4.8	4.0
2019.05.21	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.509	0.922	0.925	0.518	1.098	0.478	0.501	0.479
	相对误差 (%)	1.8	-7.8	-7.5	3.6	9.8	-4.4	0.20	-4.2
2019.05.28	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.543	1.026	0.907	0.522	1.062	0.520	0.512	0.517
	相对误差 (%)	8.6	2.6	-9.3	4.4	6.2	4.0	2.4	3.4
2019.06.05	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.541	0.994	0.945	0.542	1.042	0.520	0.533	0.533
	相对误差 (%)	8.2	-0.60	-5.5	8.4	4.2	4.0	6.6	6.6
2019.06.11	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.493	0.998	1.098	0.499	0.978	0.511	0.498	0.467
	相对误差 (%)	-1.4	-0.20	9.8	-0.20	-2.2	2.2	-0.40	-6.6
2019.06.18	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.492	0.936	0.980	0.549	0.938	0.534	0.501	0.489
	相对误差 (%)	-1.6	-6.4	-2.0	9.8	-6.2	6.8	0.20	-2.2
2019.06.27	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.483	0.988	1.044	0.521	0.944	0.523	0.504	0.500
	相对误差 (%)	-3.4	-1.2	4.4	4.2	-5.6	4.6	0.80	0.0
2019.07.02	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.516	0.952	0.969	0.540	0.934	0.524	0.493	0.479
	相对误差 (%)	3.2	-4.8	-3.1	8.0	-6.6	4.8	-1.4	-4.2
2019.07.09	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.489	0.951	0.968	0.530	0.983	0.527	0.503	0.535
	相对误差 (%)	-2.2	-4.9	-3.2	6.0	-1.7	5.4	0.60	7.0
2019.07.15	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.494	0.970	0.987	0.536	0.986	0.521	0.504	0.525
	相对误差 (%)	-1.2	-3.0	-1.3	7.2	-1.4	4.2	0.80	5.0
2019.07.22	理论值 (mg/L)	0.500	1.000	1.000	0.500	1.000	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.476	0.913	1.069	0.546	0.981	0.543	0.503	0.523
	相对误差 (%)	-4.8	-8.7	6.9	9.2	-1.9	8.6	0.60	4.6

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.07.31	理论值 (mg/L)	1.250	1.250	1.250	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	1.236	1.277	1.227	0.535	0.527	0.508	0.522	0.527
	相对误差 (%)	-1.1	2.2	-1.8	7.0	5.4	1.6	4.4	5.4
2019.08.07	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.616	0.636	0.624	0.252	0.273	0.258	0.259	0.268
	相对误差 (%)	-1.4	1.8	-0.16	0.80	9.2	3.2	3.6	7.2
2019.08.21	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.613	0.599	0.615	0.256	0.263	0.231	0.237	0.248
	相对误差 (%)	-1.9	-4.2	-1.6	2.4	5.2	-7.6	-5.2	-0.80
2019.08.29	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.686	0.642	0.626	0.270	0.273	0.234	0.245	0.244
	相对误差 (%)	9.8	2.7	0.16	8.0	9.2	-6.4	-2.0	-2.4
2019.09.04	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.680	0.642	0.637	0.274	0.264	0.231	0.267	0.256
	相对误差 (%)	8.8	2.7	1.9	9.6	5.6	-7.6	6.8	2.4
2019.09.10	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.678	0.648	0.676	0.272	0.264	0.268	0.235	0.265
	相对误差 (%)	8.5	3.7	8.2	8.8	5.6	7.2	-6.0	6.0
2019.09.18	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.612	0.604	0.616	0.243	0.259	0.240	0.243	0.244
	相对误差 (%)	-2.1	-3.4	-1.4	-2.8	3.6	-4.0	-2.8	-2.4
2019.09.26	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.598	0.591	0.600	0.256	0.256	0.239	0.249	0.252
	相对误差 (%)	-4.3	-5.4	-4.0	2.4	2.4	-4.4	-0.40	0.80
2019.10.01	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.604	0.605	0.634	0.499	0.502	0.480	0.505	0.506
	相对误差 (%)	-3.4	-3.2	1.4	-0.20	0.40	-4.0	1.0	1.2
2019.10.09	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.621	0.621	0.636	0.541	0.514	0.467	0.531	0.531
	相对误差 (%)	-0.64	-0.64	1.8	8.2	2.8	-6.6	6.2	6.2
2019.10.16	理论值 (mg/L)	0.625	0.625	0.625	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.599	0.582	0.617	0.495	0.496	0.452	0.492	0.508
	相对误差 (%)	-4.2	-6.9	-1.3	-1.0	-0.80	-9.6	-1.6	1.6
2019.10.24	理论值 (mg/L)	0.150	0.750	0.500	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
	实测值 (mg/L)	0.146	0.739	0.483	0.246	0.259	0.236	0.253	0.258
	相对误差 (%)	-2.7	-1.5	-3.4	-1.6	3.6	-5.6	1.2	3.2
2019.10.31	理论值 (mg/L)	0.150	0.750	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.147	0.696	0.465	0.506	0.472	0.527	0.496	0.505
	相对误差 (%)	-2.0	-7.2	-7.0	1.2	-5.6	5.4	-0.80	1.0

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.11.7	理论值 (mg/L)	0.150	0.750	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.152	0.708	0.477	0.498	0.473	0.528	0.510	0.513
	相对误差 (%)	1.3	-5.6	-4.6	-0.40	-5.4	5.6	2.0	2.6
2019.11.15	理论值 (mg/L)	0.150	0.750	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.158	0.722	0.501	0.512	0.484	0.504	0.519	0.517
	相对误差 (%)	5.3	-3.7	0.20	2.4	-3.2	0.80	3.8	3.4
2019.11.22	理论值 (mg/L)	0.150	0.750	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.158	0.712	0.489	0.507	0.484	0.515	0.493	0.507
	相对误差 (%)	5.3	-5.1	-2.2	1.4	-3.2	3.0	-1.4	1.4
2019.12.07	理论值 (mg/L)	0.150	0.750	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.154	0.740	0.492	0.508	0.497	0.498	0.482	0.520
	相对误差 (%)	2.7	-1.3	-1.6	1.6	-0.60	-0.40	-3.6	4.0
2019.12.13	理论值 (mg/L)	0.075	0.375	0.250	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.078	0.346	0.242	0.511	0.477	0.473	0.538	0.525
	相对误差 (%)	4.0	-7.7	-3.2	2.2	-4.6	-5.4	7.6	5.0
2019.12.20	理论值 (mg/L)	0.150	0.750	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
	实测值 (mg/L)	0.149	0.711	0.459	0.489	0.492	0.474	0.511	0.512
	相对误差 (%)	-0.67	-5.2	-8.2	-2.2	-1.6	-5.2	2.2	2.4
误差范围 (%)		-4.8~ 9.8	-9.4~ 6.9	-9.3~ 9.8	-2.8~ 10	-9.6~ 9.8	-9.6~ 10	-6.0~ 7.6	-6.6~ 8.8

表 5.87 校准曲线中间浓度点检查检查汇总

站点	站点 1	站点 2	站点 3
监测仪器型号	URG-9000D	URG-9000D	URG-9000D
相对误差 (%)			
Cl <sup>-</sup>	-5.8~8.8	-10~9.8	-4.8~9.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-9.5~9.8	-9.0~5.6	-9.4~6.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-8.8~9.6	-9.2~9.4	-9.3~9.8
Na <sup>+</sup>	-6.8~9.6	-4.6~9.8	-2.8~10
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-10~10	-9.8~10	-9.6~9.8
K <sup>+</sup>	-17~8.2	-9.4~9.6	-9.6~10
Mg <sup>2+</sup>	-8.0~5.2	-4.2~7.6	-6.0~7.6
Ca <sup>2+</sup>	-7.6~10	-9.4~9.6	-6.6~8.8

由实验结果可知，对于水溶性离子连续自动监测仪，连续半年以上的逐周校准曲线中间浓度点检查实验表明，仪器实测值与理论值之间的相对误差基本能保持在±10%范围内。

本标准规定，每周至少进行 1 次校准曲线中间浓度点检查，配制校准曲线中间浓度点



的标准溶液进行测量，正确度应在±10%范围内，否则应及时排查原因，重新测试至正确度达到要求。

### 5.8.1.5 校准曲线绘制

开展校准曲线实验结果统计，于2019年1月~2020年1月期间，选取共计4个连续自动监测站点，开展URG-9000D和WAGA-100仪器的校准曲线实验，每月对氯离子(Cl<sup>-</sup>)、硝酸根离子(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、硫酸根离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、钠离子(Na<sup>+</sup>)、铵根离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、钾离子(K<sup>+</sup>)、镁离子(Mg<sup>2+</sup>)、钙离子(Ca<sup>2+</sup>)的校准曲线进行校准，记录校准曲线结果，结果见表5.88~表5.120。

表 5.88 氯离子 (Cl<sup>-</sup>) 站点 1 WAGA 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9998	y=4.4036x-0.0775
	响应值 (μS*min)	0.0031	0.21	0.38	0.95	2.03	4.29	10.97		
2019.2	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.20	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9992	y=4.4859x-0.1405
	响应值 (μS*min)	0.0030	0.25	0.44	1.01	2.07	4.32	11.11		
2019.3	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.20	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9993	y=4.7037x-0.1705
	响应值 (μS*min)	0.0032	0.21	0.52	1.06	2.12	4.39	11.67		
2019.4	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.20	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9991	y=4.5952x-0.0051
	响应值 (μS*min)	0.0031	0.40	0.57	1.20	2.28	4.75	11.44		
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9996	y=4.6292x+0.0121
	响应值 (μS*min)	0.0031	0.24	0.55	1.19	2.41	4.40	11.66		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9995	y=4.5202x+0.092
	响应值 (μS*min)	0.0030	0.29	0.76	1.30	2.22	4.52	11.44		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9996	y=4.6195x+0.1325
	响应值 (μS*min)	0.0033	0.37	0.82	1.30	2.35	4.70	11.71		

表 5.89 氯离子 (Cl<sup>-</sup>) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.2	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9998	y=4.4845x+0.0898
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.42	0.49	1.20	2.35	4.62	11.28		
2019.3	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	0.9941	y=5.2809x-0.1286
	响应值 (μS*min)	0.0013	0.28	0.59	1.12	2.22	4.34	10.88		
2019.4	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	0.9904	y=5.3607x-0.0183
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.91	0.48	1.23	2.23	4.42	11.24		
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	0.9978	y=5.5475x-0.0482
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.04	0.58	1.45	2.64	5.06	11.25		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	0.9951	y=5.6072x-0.1296
	响应值 (μS*min)	0.0003	0.32	0.59	1.14	2.44	4.67	11.52		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.20	0.40	0.80	1.25	2.50	0.9971	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.30	0.59	1.18	2.37	4.82	9.71		y=3.934x-0.2405
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.04	0.08	0.15	0.30	0.60	0.9999	y=4.2187x-0.0184
	响应值 (μS*min)	0.0016	0.07	0.15	0.30	0.61	1.24	2.52		

表 5.90 氯离子 (Cl<sup>-</sup>) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9988	y=4.2567x-0.1469
	响应值 (μS*min)	0.0014	0.22	0.35	0.89	1.77	3.82	10.65		
2019.2	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9989	y=4.1045x-0.1657
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.14	0.33	0.83	1.69	3.67	10.24		
2019.3	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9983	y=4.2676x-0.1966
	响应值 (μS*min)	0.0013	0.16	0.34	0.82	1.71	3.71	10.66		
2019.4	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9990	y=4.3308x-0.0593
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.24	0.40	0.93	1.81	4.53	10.73		
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9989	y=4.2703x-0.1028
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.22	0.42	1.01	1.82	3.88	10.72		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.05	0.13	0.50	1.25	2.50	0.9987	y=4.4035x-0.1642
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.06	0.15	0.41	1.82	4.99	11.06		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.05	0.13	0.50	1.25	2.50	0.9985	y=4.3346x-0.1532
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.11	0.17	0.41	1.75	4.91	10.91		

表 5.91 氯离子 (Cl<sup>-</sup>) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9988	y=4.5023x-0.1385
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.20	0.50	0.88	1.93	4.05	11.28		
2019.2	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9991	y=4.2237x-0.1075
	响应值 (μS*min)	0.0017	0.23	0.40	0.92	1.85	3.84	10.59		
2019.3	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9990	y=4.4445x-0.1979
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.12	0.28	0.89	1.86	3.96	11.06		
2019.4	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9977	y=4.3513x-0.0507
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.24	0.76	1.00	1.87	3.89	11.03		
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.01	0.02	0.05	0.20	0.50	1.00	0.9978	y=3.799x-0.0374
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.03	0.06	0.22	0.64	1.69	3.86		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.05	0.13	0.50	1.25	2.50	0.9990	y=4.3403x-0.1524
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.07	0.15	0.42	1.75	5.03	10.87		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.05	0.13	0.50	1.25	2.50	0.9985	y=4.2658x-0.1534
	响应值 (μS*min)	0.0012	0.10	0.15	0.40	1.74	4.83	10.73		

表 5.92 硝酸根离子 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.25	0.50	0.75	1.00	2.50	5.00	0.9997	y=2.3546x-0.1509
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.46	0.89	1.53	2.23	5.74	11.64		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.20	0.40	0.80	1.25	2.50	0.9990	y=2.6462x+0.1354
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.54	0.79	1.16	2.15	3.41	6.79		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.20	0.40	0.80	1.25	2.50	0.9994	y=2.5493x+0.1252
	响应值 (μS*min)	0.0003	0.47	0.71	1.17	2.12	3.27	6.52		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9997	y=2.312x-0.0427
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.13	0.26	0.52	1.06	2.22	4.62		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9997	y=2.1713x-0.0492
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.10	0.23	0.48	1.00	2.07	4.33		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9994	y=2.3863x-0.0702
	响应值 (μS*min)	0.0008	0.12	0.25	0.48	1.02	2.30	4.74		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9989	y=2.389x-0.0146
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.11	0.26	0.55	1.15	2.55	4.69		

表 5.93 硝酸根离子 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9994	y=3.0987x+0.1319
	响应值 (μS*min)	0.0020	0.41	0.58	0.94	1.68	3.17	6.35		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9998	y=3.2065x+0.0809
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.34	0.53	0.90	1.67	3.25	6.51		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9999	y=3.0354x-0.0285
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.17	0.35	0.72	1.46	3.01	6.05		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9995	y=2.3668x-0.0619
	响应值 (μS*min)	0.0020	0.12	0.24	0.50	1.07	2.24	4.72		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9997	y=2.2908x-0.0202
	响应值 (μS*min)	0.0014	0.06	0.13	0.26	0.53	1.10	2.29		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9273	y=1.2517x+0.177
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.09	0.21	0.44	0.98	2.16	2.29		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9994	y=2.2998x-0.0729
	响应值 (μS*min)	0.0008	0.11	0.22	0.47	1.01	2.16	4.58		

表 5.94 硝酸根离子 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.25	0.50	0.75	1.00	2.50	5.00	0.9981	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.24	0.75	1.25	1.69	4.85	11.03		$y=2.2314x-0.3577$
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9993	$y=2.085x-0.072$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.07	0.16	0.43	0.92	1.89	5.20		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9986	$y=2.3869x-0.1675$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0010	0.08	0.17	0.44	1.96	5.41	12.01		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9988	$y=2.423x-0.1692$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0009	0.04	0.17	0.46	2.01	5.53	12.17		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9983	$y=2.3724x-0.1576$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0010	0.12	0.19	0.46	1.92	5.35	11.97		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.9986	$y=1.9574x-0.0014$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.11	0.20	0.38	0.59	0.74	1.20		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.9995	$y=2.0133x-0.0217$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.08	0.17	0.37	0.57	0.78	1.20		

表 5.95 硝酸根离子 ( $\text{NO}_3^-$ ) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9994	$y=1.9659x-0.0452$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0038	0.07	0.17	0.45	0.92	1.80	4.92		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9993	$y=2.0991x-0.055$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0010	0.09	0.19	0.46	0.93	1.93	5.25		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9983	$y=2.3496x-0.137$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0029	0.10	0.20	0.53	1.95	5.29	11.88		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9986	$y=2.3491x-0.1624$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0002	0.08	0.18	0.45	1.88	5.37	11.81		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9984	$y=2.3646x-0.1491$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0007	0.12	0.19	0.47	1.94	5.35	11.93		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	0.9982	$y=1.9913x-0.027$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0004	0.18	0.38	0.56	0.71	1.15	1.61		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	0.9996	$y=1.9603x-0.0106$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0006	0.19	0.37	0.58	0.77	1.14	1.58		

表 5.96 硫酸根离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	0.9999	$y=3.2427x-0.104$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0012	0.28	0.75	1.44	2.99	7.97	16.16		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	0.9999	$y=3.3213x-0.0503$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0016	0.34	0.81	1.58	3.16	8.21	16.60		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00	0.9999	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0014	0.37	0.84	1.60	3.23	8.35	17.03		$y=3.4024x-0.0558$
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.20	0.40	0.80	1.25	2.50	0.9999	$y=3.3115x-0.0086$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0049	0.35	0.66	1.29	2.65	4.07	8.30		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.20	0.40	0.80	1.25	2.50	0.9998	$y=3.3214x-0.0453$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.34	0.63	1.26	2.54	4.03	8.32		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9993	$y=3.2569x-0.0917$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.18	0.34	0.65	1.38	3.18	6.46		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9997	$y=3.3414x-0.0657$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0050	0.19	0.36	0.73	1.50	3.27	6.65		

表 5.97 硫酸根离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.08	0.16	0.31	0.63	1.25	2.50	0.9986	$y=2.9086x-0.1651$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0034	0.15	0.31	0.68	1.51	3.29	7.24		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.08	0.16	0.31	0.63	1.25	2.50	0.9996	$y=3.4064x-0.0947$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0001	0.25	0.29	0.99	2.02	4.13	8.45		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.08	0.16	0.31	0.63	1.25	2.50	0.9999	$y=3.3623x-0.0518$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0035	0.23	0.48	0.98	2.01	4.13	8.38		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.08	0.16	0.31	0.63	1.25	2.50	0.9995	$y=5.1874x-0.0277$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.35	0.69	1.52	3.26	6.76	12.80		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.08	0.16	0.31	0.63	1.25	2.50	0.9998	$y=1.9211x-0.0514$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0007	0.12	0.25	0.53	1.11	2.32	4.78		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.08	0.16	0.31	0.63	1.25	2.50	0.9705	$y=3.5173x-0.3025$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0033	0.18	0.41	0.93	2.03	2.39	9.28		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.08	0.16	0.31	0.63	1.25	2.50	0.9995	$y=3.7176x-0.1525$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0003	0.19	0.44	0.94	2.07	4.39	9.23		

表 5.98 硫酸根离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9994	$y=2.8988x-0.0518$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0026	0.16	0.28	0.66	1.33	2.69	7.27		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9998	$y=2.8064x-0.0308$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0024	0.15	0.28	0.65	1.31	2.72	7.02		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9989	$y=3.1446x-0.1605$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0035	0.17	0.27	0.66	2.67	7.24	15.85		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9993	$y=3.1388x-0.1179$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.19	0.30	0.67	2.78	7.37	15.80		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9986	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0000	0.15	0.25	0.62	2.57	7.07	15.64		$y=3.1031x-0.1882$
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.9954	$y=0.9586x+0.0103$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0035	0.06	0.09	0.24	0.30	0.37	0.59		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.9998	$y=2.7624x-0.0037$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0021	0.14	0.27	0.55	0.80	1.11	1.66		

表 5.99 硫酸根离子 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9994	$y=2.7597x-0.0803$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0002	0.05	0.26	0.61	1.25	2.52	6.89		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9951	$y=2.7488x+0.0629$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0049	0.14	0.27	1.26	1.25	2.60	7.01		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9994	$y=2.8108x-0.0596$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0002	0.14	0.25	0.65	1.27	2.60	7.04		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9999	$y=2.7277x-0.0283$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0040	0.14	0.26	0.64	1.29	2.65	6.82		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9993	$y=2.8557x-0.0851$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0002	0.14	0.26	0.74	2.56	6.73	14.39		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9988	$y=3.1766x-0.1956$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0021	0.13	0.25	0.62	2.63	7.29	15.98		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	1.00	2.50	5.00	0.9986	$y=3.0811x-0.1755$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0034	0.17	0.26	0.62	2.57	7.03	15.54		

表 5.100 钠离子 ( $\text{Na}^+$ ) 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9997	$y=4.6502x+0.0546$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0025	0.33	0.56	1.21	2.37	3.26	4.74		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9981	$y=4.6078x+0.1272$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0010	0.43	0.70	1.21	2.36	3.50	4.67		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9981	$y=4.7512x+0.0625$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0007	0.33	0.54	1.21	2.65	3.24	4.82		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9999	$y=4.3991x+0.0037$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0020	0.15	0.30	0.54	1.09	2.20	4.41		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9999	$y=4.3162x-0.0378$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0012	0.28	0.50	1.01	2.09	4.23	8.63		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9997	$y=4.3081x+0.0453$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0010	0.37	0.53	1.11	2.33	4.28	8.67		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9999	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 (μS*min)	0.0009	0.33	0.53	1.08	2.18	4.38	8.82		y=4.4039x-0.0043

表 5.101 钠离子 (Na<sup>+</sup>) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9983	y=4.2733x+0.1314
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.35	0.59	1.22	2.40	3.18	4.29		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9989	y=4.587x+0.1048
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.34	0.60	1.28	2.42	3.43	4.59		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9995	y=3.9714x-0.0491
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.09	0.20	0.45	0.91	1.86	3.97		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9998	y=4.3339x-0.0425
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.10	0.22	0.47	1.02	2.13	4.30		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9999	y=4.3083x-0.0352
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.10	0.22	0.49	1.03	2.12	4.28		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9997	y=4.1753x-0.065
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.07	0.18	0.43	0.95	2.01	4.13		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=4.1522x-0.0127
	响应值 (μS*min)	0.0010	0.04	0.31	0.51	1.03	2.06	4.14		

表 5.102 钠离子 (Na<sup>+</sup>) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9968	y=5.5638x+0.2677
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.50	1.00	1.73	3.25	4.16	5.70		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.01	0.01	0.02	0.10	0.20	0.30	0.9936	y=5.7232x+0.1553
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.24	0.25	0.36	0.74	1.30	1.86		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.00	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9998	y=5.3893x-0.0222
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.02	0.04	0.09	0.48	2.06	5.40		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.00	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=5.3559x-0.0149
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.02	0.05	0.09	0.48	2.09	5.36		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.00	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9997	y=5.3876x-0.0418
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.01	0.02	0.05	0.43	2.07	5.37		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.9938	y=4.9822x-0.0334
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.02	0.05	0.14	0.27	0.34	0.59		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.9738	y=4.5297x+0.1103
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.30	0.38	0.44	0.59	0.81	1.06		

表 5.103 钠离子 (Na<sup>+</sup>) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.2	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9951	y=5.5619x+0.3103
	响应值 (μS*min)	0.0027	0.87	0.84	1.92	2.94	4.12	5.94		
2019.3	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9966	y=5.9161x+0.2086
	响应值 (μS*min)	0.0018	0.82	0.73	1.62	3.31	4.18	6.18		
2019.4	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9985	y=5.2139x+0.1165
	响应值 (μS*min)	0.0013	0.34	0.68	1.52	2.88	3.63	5.32		
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	0.9982	y=5.5836x-0.043
	响应值 (μS*min)	0.0027	0.03	0.11	0.23	0.48	0.96	2.80		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.00	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9989	y=5.134x+0.0292
	响应值 (μS*min)	0.0019	0.05	0.07	0.12	0.26	0.61	2.07		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.16	0.9987	y=5.0904x-0.016
	响应值 (μS*min)	0.0011	0.07	0.17	0.30	0.39	0.61	0.79		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.01	0.04	0.06	0.08	0.12	0.16	0.9995	y=5.1101x-0.003
	响应值 (μS*min)	0.0010	0.06	0.19	0.29	0.41	0.61	0.82		

表 5.104 铵根离子 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.2	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.10	0.30	0.50	1.00	1.50	2.50	0.9986	y=-0.44x <sup>2</sup> +2.7881x+0.1193
	响应值 (μS*min)	0.0013	0.40	1.00	1.51	2.45	3.22	4.37		
2019.3	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.50	0.70	1.00	3.00	5.00	0.9974	y=-0.1644x <sup>2</sup> +2.1845x+0.2849
	响应值 (μS*min)	0.0025	0.75	1.43	1.85	2.50	5.13	7.17		
2019.4	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.50	0.70	1.00	3.00	5.00	0.9989	y=-0.171x <sup>2</sup> +2.2868x+0.2197
	响应值 (μS*min)	0.0015	0.72	1.44	1.82	2.39	5.41	7.42		
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.50	0.70	1.00	3.00	5.00	0.9991	y=-0.1431x <sup>2</sup> +2.125x+0.1571
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.56	1.26	1.65	2.26	5.10	7.25		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.50	0.70	1.00	3.00	5.00	0.9989	y=-0.186x <sup>2</sup> +2.2519x+0.2124
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.67	1.40	1.81	2.36	5.14	6.87		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.50	0.70	1.00	3.00	5.00	0.9968	y=-0.1809x <sup>2</sup> +2.2261x+0.2632
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.63	1.45	1.97	2.46	5.06	6.95		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9996	y=-0.5222x <sup>2</sup> +2.8247x+0.0408
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.19	0.42	0.76	1.35	2.30	3.61		



表 5.105 铵根离子 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.50	0.70	1.00	3.00	5.00	0.9972	y=- 0.1762x <sup>2</sup> +2.296x +0.2853
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.70	1.53	1.98	2.59	5.33	7.44		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.50	0.70	1.00	3.00	5.00	0.9969	y=- 0.2088x <sup>2</sup> +2.5733 x+0.2817
	响应值 (μS*min)	0.0020	0.75	1.58	2.13	2.96	5.82	8.02		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9997	y=- 1.1724x <sup>2</sup> +3.5452 x+0.0328
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.14	0.26	0.49	0.86	1.49	2.41		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=- 0.8847x <sup>2</sup> +3.2927 x+0.0163
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.10	0.21	0.46	0.81	1.41	2.43		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9998	y=- 1.4388x <sup>2</sup> +3.9558 x+0.0296
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.15	0.28	0.53	0.94	1.63	2.55		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=- 1.2494x <sup>2</sup> +3.6836 x+0.0414
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.15	0.29	0.52	0.89	1.55	2.48		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=- 1.1565x <sup>2</sup> +3.5169 x+0.0336
	响应值 (μS*min)	0.0009	0.14	0.25	0.49	0.87	1.47	2.40		

表 5.106 铵根离子 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	0.9982	y=- 0.9503x <sup>2</sup> +4.0977 x+0.1537
	响应值 (μS*min)	0.0009	0.25	0.38	0.72	1.10	1.93	4.55		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	5.00	0.9998	y=- 0.18x <sup>2</sup> +2.5248x- 0.0197
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.13	0.30	0.55	1.10	4.35	8.10		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.50	2.00	5.00	0.9980	y=- 0.2079x <sup>2</sup> +2.571x +0.1536
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.10	0.23	0.46	1.77	4.32	7.83		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.50	2.00	5.00	0.9989	y=- 0.2089x <sup>2</sup> +2.5537 x+0.1012
	响应值 (μS*min)	0.0009	0.07	0.19	0.39	1.60	4.27	7.66		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.50	2.00	5.00	0.9982	

	响应值 (μS*min)	0.0008	0.11	0.28	0.53	1.86	4.64	8.05		$y=-0.2435x^2+2.7894x+0.1715$
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.9990	$y=-2.6661x^2+5.0757x+0.0389$
	响应值 (μS*min)	0.0008	0.32	0.53	0.95	1.35	1.59	2.14		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.9996	$y=-2.266x^2+4.7241x+0.011$
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.23	0.48	0.89	1.22	1.51	2.04		

表 5.107 铵根离子 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	1.00	2.50	0.9985	$y=-0.5812x^2+3.3634x+0.1309$
	响应值 (μS*min)	0.0031	0.27	0.51	1.04	1.77	2.80	4.92		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.25	0.50	2.00	0.9994	$y=-0.8725x^2+3.8925x+0.063$
	响应值 (μS*min)	0.0033	0.11	0.27	0.51	1.04	1.74	4.36		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.50	2.00	5.00	0.9982	$y=-0.2369x^2+2.6991x+0.1607$
	响应值 (μS*min)	0.0032	0.09	0.26	0.52	1.79	4.48	7.75		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.50	2.00	5.00	0.9984	$y=-0.2457x^2+2.8222x+0.1234$
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.05	0.21	0.47	1.83	4.65	8.11		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0009	0.02	0.05	0.10	0.50	2.00	5.00	0.9983	$y=-0.238x^2+2.7363x+0.1506$
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.08	0.25	0.51	1.80	4.54	7.90		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	1.00	0.9994	$y=-0.8373x^2+3.4684x-0.0197$
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.58	0.98	1.23	1.78	2.21	2.61		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	1.00	0.9983	$y=-1.5634x^2+4.3572x+0.0546$
	响应值 (μS*min)	0.0010	0.91	1.30	1.54	2.04	2.50	2.89		

表 5.108 钾离子 (K<sup>+</sup>) 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9996	$y=2.6485x+0.0363$
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.22	0.29	0.69	1.38	1.87	2.69		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9997	$y=2.6479x+0.0008$
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.13	0.25	0.67	1.37	1.82	2.65		

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9997	y=2.6284x-0.0326
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.05	0.13	0.27	0.61	1.29	2.60		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9997	y=2.6997x-0.0467
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.18	0.27	0.59	1.26	2.63	5.38		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9996	y=2.6154x-0.0835
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.09	0.20	0.53	1.25	2.47	5.18		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9996	y=2.6102x-0.1049
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.06	0.20	0.51	1.16	2.47	5.15		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9998	y=2.6828x-0.07
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.11	0.25	0.57	1.24	2.59	5.32		

表 5.109 钾离子 (K<sup>+</sup>) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9984	y=2.921x-0.0735
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.10	0.21	0.59	1.34	1.91	2.93		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9995	y=2.8494x-0.0483
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.06	0.21	0.68	1.39	1.91	2.82		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9992	y=2.3895x-0.0567
	响应值 (μS*min)	0.0003	0.03	0.08	0.23	0.50	1.11	2.36		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9987	y=2.623x-0.0761
	响应值 (μS*min)	0.0047	0.02	0.08	0.20	0.53	1.23	2.57		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9994	y=2.827x-0.054
	响应值 (μS*min)	0.0010	0.05	0.11	0.28	0.62	1.33	2.80		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9916	y=2.7248x-0.1125
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.03	0.08	0.23	0.29	1.29	2.66		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9984	y=2.5978x-0.0739
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.04	0.08	0.22	0.52	1.17	2.57		

表 5.110 钾离子 (K<sup>+</sup>) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.010	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.9983	y=3.0158x-0.0065
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.030	0.03	0.05	0.14	0.27	0.61		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9945	y=2.8446x-0.0408
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.005	0.01	0.01	0.06	0.17	1.12		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9991	y=3.1315x-0.0376
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.010	0.02	0.03	0.21	1.14	3.13		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9989	y=3.1266x-0.0464
	响应值 (μS*min)	0.0003	0.001	0.01	0.02	0.20	1.12	3.12		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9973	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.002	0.01	0.00	0.11	1.03	3.01		y=3.0215x-0.0676
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.040	0.06	0.12	0.16	0.20	0.30	0.9857	y=2.6899x-0.0767
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.020	0.06	0.19	0.31	0.48	0.77		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.040	0.06	0.08	0.12	0.20	0.30	0.9855	y=2.5474x-0.0767
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.030	0.05	0.09	0.18	0.42	0.73		

表 5.111 钾离子 (K<sup>+</sup>) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.050	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9994	y=3.1423x-0.0428
	响应值 (μS*min)	0.0003	0.130	0.26	0.69	1.54	2.11	3.14		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.010	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	0.9987	y=2.8991x-0.0387
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.000	0.02	0.10	0.22	0.51	1.43		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9974	y=2.7360x+0.0018
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.050	0.05	0.06	0.11	0.23	1.11		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9995	y=3.0092x-0.0338
	响应值 (μS*min)	0.0026	0.007	0.01	0.02	0.22	1.12	3.00		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9984	y=3.036x-0.0591
	响应值 (μS*min)	0.0014	0.002	0.00	0.00	0.15	1.07	3.02		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9991	y=3.0337x-0.0441
	响应值 (μS*min)	0.0010	0.004	0.01	0.01	0.19	1.11	3.02		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.010	0.02	0.04	0.06	0.08	0.20	0.9454	y=3.1614x+0.1566
	响应值 (μS*min)	0.0021	0.230	0.27	0.34	0.38	0.41	0.76		

表 5.112 镁离子 (Mg<sup>2+</sup>) 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.4	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.02	0.05	0.10	0.20	0.30	0.50	0.9997	y=8.1769x+0.0376
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.26	0.47	0.83	1.64	2.49	4.14		
2019.5	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9997	y=8.1831x+0.002
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.43	0.86	2.08	3.96	5.70	8.26		
2019.6	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9999	y=8.1124x+0.0182
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.48	0.82	2.05	4.02	5.69	8.16		
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9999	y=8.1114x+0.0144
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.44	0.82	2.05	4.09	5.64	8.15		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9996	y=8.7603x-0.0138
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.46	0.85	2.16	4.43	5.93	8.85		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9996	y=7.516x+0.0824
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.48	1.01	1.95	3.88	7.92	14.95		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9999	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.48	0.97	1.95	3.91	7.89	15.58		y=7.8074x+0.00 27

表 5.113 镁离子 (Mg<sup>2+</sup>) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9999	y=8.7303x+0.01 02
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.47	0.86	2.23	4.38	6.05	8.78		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9998	y=8.669x+0.074 5
	响应值 (μS*min)	0.0010	0.47	1.00	2.27	4.50	6.11	8.71		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9999	y=8.786x+0.052 5
	响应值 (μS*min)	0.0009	0.48	0.99	2.24	4.45	6.25	8.80		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=7.8726x+0.00 18
	响应值 (μS*min)	0.0013	0.31	0.55	0.98	1.92	3.81	7.95		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=8.2332x+0.09 3
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.30	0.66	1.13	2.20	4.32	8.26		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9999	y=8.4496x+0.06 07
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.29	0.62	1.17	2.21	4.28	8.50		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=8.1059x+0.12 48
	响应值 (μS*min)	0.0021	0.33	0.75	1.18	2.20	4.16	8.22		

表 5.114 镁离子 (Mg<sup>2+</sup>) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9997	y=10.701x+0.0 544
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.080	0.16	0.29	0.61	1.17	4.32		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9996	y=10.721x+0.0 798
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.100	0.20	0.31	0.66	1.20	4.35		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=10.448x+0.0 762
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.100	0.18	0.30	1.16	4.33	10.49		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=10.177x+0.0 214
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.080	0.15	0.25	1.02	4.04	10.22		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=10.6x+0.079 9
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.090	0.19	0.31	1.20	4.38	10.65		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.010	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.9990	y=12.313x+0.0 367
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.180	0.29	0.52	0.80	1.04	1.49		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.010	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.9975	y=11.671x+0.0 57
	响应值 (μS*min)	0.0006	0.170	0.32	0.55	0.80	0.98	1.43		

表 5.115 镁离子 (Mg<sup>2+</sup>) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9999	y=9.8213x+0.0307
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.060	0.13	0.23	0.54	1.04	3.95		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9998	y=9.2313x+0.0385
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.060	0.13	0.23	0.53	0.99	3.72		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=9.2679x+0.0391
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.060	0.12	0.24	1.00	3.78	9.29		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	1.0000	y=8.919x+0.0126
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.040	0.10	0.20	0.94	3.55	8.94		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=8.6365x+0.0603
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.070	0.14	0.25	0.99	3.54	8.68		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.020	0.04	0.06	0.08	0.12	0.16	0.9986	y=9.2777x+0.0324
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.220	0.41	0.62	0.77	1.18	1.48		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.020	0.04	0.06	0.08	0.12	0.16	0.9972	y=9.8107x+0.063
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.250	0.49	0.71	0.87	1.23	1.60		

表 5.116 钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 站点 1 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.05	0.10	0.25	0.50	0.70	1.00	0.9955	y=4.5869x+0.1207
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.40	0.56	1.52	2.36	3.09	4.84		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9997	y=4.7124x+0.0567
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.22	0.40	0.65	1.25	2.38	4.78		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9994	y=4.8368x+0.0276
	响应值 (μS*min)	0.0005	0.38	0.66	1.26	2.54	4.61	9.80		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9999	y=4.9661x+0.0607
	响应值 (μS*min)	0.0013	0.42	0.66	1.33	2.58	5.01	9.99		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9999	y=4.9421x+0.0227
	响应值 (μS*min)	0.0013	0.34	0.64	1.25	2.48	5.05	9.87		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	0.9999	y=5.0959x+0.0205
	响应值 (μS*min)	0.0015	0.40	0.66	1.29	2.55	5.09	10.23		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	2.00	1.0000	y=5.0393x-0.0078
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.33	0.63	1.25	2.50	5.00	10.09		

表 5.117 钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 站点 2 URG-9000D 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9994	y=5.5605x+0.1309
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.31	0.50	0.87	1.59	2.95	5.65		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9997	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.19	0.36	0.63	1.22	2.38	4.93		y=4.877x+0.0 146
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=5.4789x+0. 0353
	响应值 (μS*min)	0.0007	0.23	0.41	0.78	1.38	2.68	5.56		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=5.4206x+0. 0874
	响应值 (μS*min)	0.0002	0.23	0.49	0.78	1.50	2.80	5.49		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=5.3063x+0. 0767
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.26	0.40	0.73	1.47	2.79	5.34		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9996	y=5.352x+0.0 795
	响应值 (μS*min)	0.0000	0.22	0.42	0.78	1.49	2.80	5.39		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.03	0.06	0.13	0.25	0.50	1.00	0.9995	y=5.3376x+0. 1093
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.26	0.47	0.82	1.51	2.81	5.41		

表 5.118 钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 站点 3 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9987	y=6.8769x+0. 1069
	响应值 (μS*min)	0.0044	0.160	0.17	0.27	0.47	0.85	2.84		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9987	y=7.0443x+0. 1014
	响应值 (μS*min)	0.0035	0.120	0.18	0.26	0.51	0.85	2.90		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9997	y=6.7701x+0. 1024
	响应值 (μS*min)	0.0020	0.120	0.17	0.27	0.82	2.88	6.84		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=6.3175x+0. 0403
	响应值 (μS*min)	0.0033	0.080	0.13	0.20	0.65	2.54	6.37		
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9997	y=6.7534x+0. 0972
	响应值 (μS*min)	0.0003	0.120	0.16	0.25	0.83	2.86	6.82		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.010	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.9932	y=8.3312x+0. 0558
	响应值 (μS*min)	0.0001	0.160	0.23	0.38	0.63	0.72	1.02		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.020	0.04	0.06	0.08	0.12	0.16	0.9837	y=8.027x+0.1 525
	响应值 (μS*min)	0.0004	0.400	0.50	0.71	0.83	1.08	1.40		

表 5.119 钙离子 (Ca<sup>2+</sup>) 站点 4 WAGA-100 仪器校准曲线绘制 (每月)

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
2019.7	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9992	y=6.153x+0.0 715
	响应值 (μS*min)	0.0036	0.100	0.14	0.20	0.41	0.72	2.52		
2019.8	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.05	0.10	0.40	0.9994	y=5.8917x+0. 0545
	响应值 (μS*min)	0.0022	0.070	0.11	0.19	0.38	0.67	2.40		
2019.9	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	y=5.7871x+0. 0535
	响应值 (μS*min)	0.0018	0.060	0.11	0.18	0.67	2.41	5.82		
2019.10	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9999	

时间	项目	1	2	3	4	5	6	7	相关系数	曲线方程
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0045	0.070	0.09	0.15	0.61	2.25	5.68		$y=5.6389x+0.0292$
2019.11	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.004	0.01	0.02	0.10	0.40	1.00	0.9998	$y=5.7469x+0.0682$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0033	0.080	0.12	0.20	0.70	2.39	5.80		
2019.12	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.040	0.06	0.08	0.12	0.16	0.20	0.9115	$y=10.021x-0.1763$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0001	0.290	0.46	0.52	0.78	0.97	2.36		
2020.1	浓度值 (mg/L)	0.0000	0.040	0.06	0.08	0.12	0.16	0.20	0.9941	$y=6.4676x+0.086$
	响应值 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	0.0007	0.410	0.52	0.62	0.85	1.10	1.37		

表 5.120 校准曲线相关系数范围汇总

站点	站点 1	站点 2	站点 3	站点 4
仪器型号	URG-9000D	URG-9000D	WAGA-100	WAGA-100
Cl <sup>-</sup>	0.9991~0.9998	0.9904~0.9999	0.9983~0.9990	0.9977~0.9991
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.9989~0.9997	0.9273~0.9999	0.9981~0.9995	0.9982~0.9996
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.9993~0.9999	0.9705~0.9999	0.9954~0.9998	0.9951~0.9999
Na <sup>+</sup>	0.9981~0.9999	0.9983~0.9999	0.9738~0.9999	0.9951~0.9995
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.9968~0.9996	0.9969~0.9998	0.9980~0.9998	0.9982~0.9994
K <sup>+</sup>	0.9996~0.9998	0.9916~0.9995	0.9855~0.9991	0.9454~0.9995
Mg <sup>2+</sup>	0.9996~0.9999	0.9996~0.9999	0.9975~0.9999	0.9972~0.9991
Ca <sup>2+</sup>	0.9955~0.9991	0.9994~0.9997	0.9837~0.9999	0.9115~0.9999

由实验结果可知，对于两种型号水溶性离子连续自动监测仪，连续半年以上的逐月校准曲线绘制实验表明，所绘制的校准曲线都不少于 6 个浓度点，相关系数  $r$  基本大于 0.995。

本标准规定使用外标法定量的仪器，每月至少绘制 1 次校准曲线，校准曲线至少含 6 个校准点（包括零浓度），校准曲线线性相关系数  $r$  应  $\geq 0.995$ （标准溶液理论浓度值与响应峰面积或峰高的相关系数）。校准曲线浓度点范围应根据实际环境浓度水平确定。当仪器更换定量环、色谱柱、抑制器等核心部件后，应及时绘制新的校准曲线，建立新的校准曲线后应更新分析软件中的样品序列。

#### 5.8.1.6 正确度检查

开展正确度检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 3 个连续自动监测站点，开展 URG-9000D 仪器的正确度检查实验，每次绘制完校准曲线后，使用有证标准物质对各目标离子进行 1 次正确度测试，重复测量 3 次，结果见表 5.121。

表 5.121 正确度检查结果汇总

目标离子	标准物质证书编号	站点名称	理论值 (mg/L)	实测平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
Cl <sup>-</sup>	GSB 07-1381-2001	站点 1	12.5±0.3	12.5	0.0
		站点 2		12.0	-4.0



目标离子	标准物质证书编号	站点名称	理论值 (mg/L)	实测平均值 (mg/L)	相对误差 (%)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		站点 3	1.83±0.14	13.0	4.0
		站点 1		1.78	-2.7
		站点 2		1.68	-8.2
		站点 3		1.72	-6.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		站点 1	17.7±0.6	16.4	-7.3
		站点 2		17.0	-4.0
		站点 3		16.3	-7.9
Na <sup>+</sup>	GSB 07-3185-2014	站点 1	0.882±0.045	0.904	2.5
		站点 2		0.948	7.5
		站点 3		0.919	4.2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	BY400064	站点 1	0.655±0.029	0.674	2.9
		站点 2		0.613	-6.4
		站点 3		0.602	-8.1
K <sup>+</sup>		站点 1	0.641±0.034	0.645	0.62
		站点 2		0.596	-7.0
		站点 3		0.649	1.2
Mg <sup>2+</sup>	GSB 07-3185-2014	站点 1	0.254±0.017	0.234	-7.9
		站点 2		0.242	-4.7
		站点 3		0.241	-5.1
Ca <sup>2+</sup>		站点 1	1.62±0.07	1.58	-2.5
		站点 2		1.62	0.0
		站点 3		1.54	-4.9

由实验结果可知，对于两种型号水溶性离子连续自动监测仪，连续半年以上的正确度检查实验表明，仪器实测值与理论值之间的误差均在±10%范围内。

本标准规定每次绘制完校准曲线后，使用有证标准物质对所有目标离子进行 1 次正确度检查，重复测量 3 次，测量平均值与理论值的相对误差应在±10%范围内，否则应及时排查原因，重新测试至正确度达到要求。

#### 5.8.1.7 仪器空白检查

开展空白检查实验，于 2019 年 1 月~2020 年 1 月期间，选取共计 6 个连续自动监测站点，开展 URG-9000D 和 WAGA 仪器的空白检查实验，采用手动进样的方式，将去离子水注入离子色谱系统进行仪器空白测试，各目标离子的仪器空白应小于等于仪器检出限。结果见表 5.122~表 5.128。

表 5.122 站点 1 URG-9000D 仪器空白检查（每月）

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.05.25	实测值	0.0002	0.0033	0.0047	0.0020	0.0001	0.0023	0.0000	0.0003
2019.06.28	(mg/L)	0.0004	0.0000	0.0005	0.0012	0.0027	0.0010	0.0000	0.0002

2019.07.24		0.0008	0.0002	0.0003	0.0002	0.0033	0.0003	0.0001	0.0003
2019.08.30		0.0005	0.0002	0.0002	0.0003	0.0021	0.0004	0.0001	0.0003
2019.09.19		0.0013	0.0008	0.0006	0.0002	0.0015	0.0005	0.0000	0.0003
2019.10.19		0.0005	0.0001	0.0033	0.0006	0.0011	0.0005	0.0000	0.0004
2019.11.19		0.0007	0.0000	0.0000	0.0001	0.0029	0.0001	0.0000	0.0008
2019.12.19		0.0000	0.0002	0.0030	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0002
2020.01.06		0.0010	0.0008	0.0007	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000	0.0002

表 5.123 站点 2 URG-9000D 仪器空白检查（每月）

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.05.25	实测值 (mg/L)	0.0000	0.0040	0.0000	0.0018	0.0011	0.0007	0.0002	0.0012
2019.06.28		0.0000	0.0003	0.0000	0.0009	0.0016	0.0030	0.0014	0.0076
2019.07.24		0.0000	0.0003	0.0026	0.0020	0.0016	0.0006	0.0003	0.0013
2019.08.30		0.0005	0.0013	0.0000	0.0012	0.0011	0.0004	0.0001	0.0015
2019.09.19		0.0008	0.0004	0.0000	0.0015	0.0006	0.0001	0.0001	0.0019
2019.10.19		0.0007	0.0000	0.0023	0.0005	0.0001	0.0000	0.0000	0.0004
2019.11.19		0.0007	0.0002	0.0014	0.0020	0.0006	0.0000	0.0001	0.0018
2019.12.19		0.0007	0.0018	0.0000	0.0007	0.0000	0.0000	0.0001	0.0027
2020.01.6		0.0000	0.0028	0.0000	0.0010	0.0006	0.0020	0.0001	0.0039

表 5.124 站点 3 URG-9000D 仪器空白检查（每月）

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.05.25	实测值 (mg/L)	0.0000	0.0000	0.0027	0.0013	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2019.06.28		0.0000	0.0000	0.0000	0.0024	0.0000	0.0041	0.0000	0.0000
2019.07.24		0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2019.08.30		0.0000	0.0023	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2019.09.19		0.0026	0.0010	0.0000	0.0004	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000
2019.10.19		0.0030	0.0010	0.0000	0.0005	0.0000	0.0000	0.0004	0.0000
2019.11.19		0.0000	0.0020	0.0000	0.0000	0.0003	0.0006	0.0000	0.0000
2019.12.19		0.0010	0.0000	0.0026	0.0006	0.0000	0.0012	0.0002	0.0001
2020.01.06		0.0000	0.0042	0.0000	0.0000	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000

表 5.125 站点 4 WAGA-100 仪器空白检查（每月）

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.02.25	实测值 (mg/L)	0.0109	0.0010	0.0033	0.0002	0.0000	0.0114	0.0000	0.0018
2019.03.28		0.0101	0.0009	0.0000	0.0002	0.0016	0.0015	0.0013	0.0027
2019.04.24		0.0005	0.0010	0.0000	0.0002	0.0034	0.0013	0.0019	0.0023
2019.05.25		0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0000	0.0013	0.0000	0.0021

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.06.28		0.0000	0.0000	0.0032	0.0041	0.0000	0.0010	0.0000	0.0012
2019.07.24		0.0000	0.0000	0.0041	0.0045	0.0000	0.0004	0.0000	0.0022
2019.08.30		0.0000	0.0001	0.0000	0.0004	0.0033	0.0008	0.0003	0.0023
2019.09.19		0.0000	0.0000	0.0000	0.0004	0.0018	0.0023	0.0002	0.0019
2019.10.19		0.0014	0.0021	0.0026	0.0002	0.0016	0.0041	0.0002	0.0019
2019.11.19		0.0000	0.0033	0.0028	0.0002	0.0000	0.0032	0.0000	0.0000
2019.12.19		0.0000	0.0018	0.0037	0.0000	0.0000	0.0014	0.0000	0.0000
2020.01.06		0.0013	0.0030	0.0024	0.0000	0.0000	0.0013	0.0000	0.0000

表 5.126 站点 5 WAGA-100 仪器空白检查（每月）

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.01.25	实测值 (mg/L)	0.0006	0.0038	0.0002	0.0021	0.0000	0.0006	0.0014	0.0000
2019.02.25		0.0002	0.0001	0.0013	0.0016	0.0000	0.0015	0.0019	0.0033
2019.03.28		0.0005	0.0048	0.0001	0.0034	0.0006	0.0023	0.0001	0.0000
2019.04.24		0.0008	0.0029	0.0021	0.0020	0.0000	0.0037	0.0008	0.0000
2019.05.25		0.0003	0.0000	0.0016	0.0016	0.0014	0.0009	0.0008	0.0000
2019.06.28		0.0011	0.0027	0.0038	0.0026	0.0001	0.0013	0.0001	0.0021
2019.07.24		0.0010	0.0004	0.0040	0.0019	0.0012	0.0003	0.0016	0.0015
2019.08.30		0.0003	0.0010	0.0013	0.0021	0.0004	0.0026	0.0003	0.0000
2019.09.19		0.0002	0.0002	0.0001	0.0010	0.0000	0.0010	0.0010	0.0000
2019.10.19		0.0004	0.0001	0.0002	0.0005	0.0329	0.0035	0.0001	0.0000
2019.11.19		0.0003	0.0023	0.0001	0.0011	0.0000	0.0030	0.0005	0.0032
2019.12.19		0.0002	0.0019	0.0034	0.0040	0.0000	0.0017	0.0004	0.0000

表 5.127 站点 6 WAGA-100 仪器空白检查（每月）

时间	目标离子	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
2019.06.25	实测值 (mg/L)	0.0000	0.0031	0.0027	0.0007	0.0035	0.0003	0.0004	0.0029
2019.07.21		0.0000	0.0036	0.0002	0.0006	0.0001	0.0001	0.0075	0.0026
2019.08.10		0.0007	0.0044	0.0009	0.0010	0.0026	0.0004	0.0029	0.0007
2019.09.18		0.0006	0.0015	0.0050	0.0043	0.0018	0.0011	0.0009	0.0023
2019.10.09		0.0014	0.0009	0.0007	0.0000	0.0024	0.0012	0.0006	0.0019
2019.11.04		0.0034	0.0002	0.0025	0.0028	0.000	0.0003	0.0020	0.0028
2019.12.02		0.0004	0.0036	0.0000	0.0019	0.0043	0.0045	0.0003	0.0016
2020.01.07		0.0001	0.0004	0.0046	0.0003	0.0026	0.0009	0.0001	0.0033

表 5.128 水溶性离子仪器空白检查结果汇总表

站点		站点 1	站点 2	站点 3
仪器型号		URG-9000D	URG-9000D	URG-9000D
因子	仪器检出限 (mg/L)	实测值范围 (mg/L)		
Cl <sup>-</sup>	0.003	0.0000~0.0013	0.0000~0.0008	0.0000~0.0030
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.005	0.0000~0.0033	0.0000~0.0040	0.0000~0.0042
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.006	0.0000~0.0047	0.0000~0.0026	0.0000~0.0027
Na <sup>+</sup>	0.005	0.0001~0.0020	0.0005~0.0020	0.0000~0.0024
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.005	0.0000~0.0033	0.0000~0.0016	0.0000~0.0004
K <sup>+</sup>	0.005	0.0001~0.0023	0.0000~0.0030	0.0000~0.0041
Mg <sup>2+</sup>	0.004	0.0000~0.0001	0.0000~0.0014	0.0000~0.0004
Ca <sup>2+</sup>	0.003	0.0002~0.0008	0.0004~0.0076	0.0000~0.0001
站点		站点 4	站点 5	站点 6
仪器型号		WAGA-100	WAGA-100	WAGA-100
因子	仪器检出限 (mg/L)	实测值范围 (mg/L)		
Cl <sup>-</sup>	0.003	0.0000~0.0109	0.0002~0.0011	0.0000~0.0034
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.005	0.0000~0.0033	0.0000~0.0048	0.0002~0.0044
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.006	0.0000~0.0041	0.0001~0.0040	0.0000~0.0050
Na <sup>+</sup>	0.005	0.0000~0.0045	0.0005~0.0040	0.0000~0.0043
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.005	0.0000~0.0034	0.0000~0.0329	0.0000~0.0043
K <sup>+</sup>	0.005	0.0004~0.0114	0.0003~0.0037	0.0001~0.0045
Mg <sup>2+</sup>	0.004	0.0000~0.0019	0.0001~0.0019	0.0001~0.0075
Ca <sup>2+</sup>	0.003	0.0000~0.0027	0.0000~0.0033	0.0007~0.0033

由实验结果可知,对于两种型号水溶性离子连续自动监测仪,连续半年以上的每月空白检查,少部分离子测定结果高于仪器检出限,但整体来看,绝大部分型号仪器各水溶性离子仪器空白测定结果低于本标准规定的仪器检出限。

本标准规定每月至少开展 1 次仪器空白检查,用聚四氟乙烯过滤膜封闭进样管路,在未启动采样泵的状态下,采用手动进样的方式,将去离子水注入离子色谱系统进行空白测试,各目标离子的仪器空白值应小于等于仪器检出限,否则应及时排查原因,并重新测试仪器空白。每次重启系统后,应进行仪器空白检查。

#### 5.8.1.8 数据一致性检查

每半年至少对仪器进行 1 次数据一致性检查。数据采集仪记录的数据与仪器显示和存储的数据应一致。当存在明显偏差时,应检查仪器和数据采集仪参数设置是否正常。每次更换仪器后均应进行数据一致性检查。

#### 5.8.2 量值溯源和传递要求

用于量值传递的计量器具,如流量计、温度计、气压计等,应按计量检定规程的要求进行周期性检定。用于量值传递的标准溶液应为有证标准物质。

### 5.8.2.1 标准物质

应使用具有溯源性的标准物质（如标准溶液、标准样品、标准膜片等）对系统进行校准，标准物质推荐使用国家标准溶液（GBW 和 GBW-E）、国家标准样品（GSB）；进口标准膜片应能溯源至国际权威的计量机构（如 NIST 等）。储备液和使用液应在 4℃ 环境下保存，储备液有效期为半年，使用液有效期为一个月。

### 5.8.2.2 标准流量计

应根据采样流量范围或动态稀释流量范围选择合适的流量计，流量计每年应采用计量检定或计量校准的形式进行量值溯源，进行溯源的气体流量点应在其日常应用的流量范围内。

### 5.8.2.3 标准温度计、气压计

如厂家提供的作业指导书或说明书中要求使用标准温度计、气压计定期对采样单元的温度和压力传感器进行质控检查，应根据需求选择相应的标准温度计、气压计，并每年采用计量检定或计量校准的形式进行量值溯源，溯源的量程范围应与其应用的量程相一致。

## 5.9 数据有效性判断

数据有效性判断要求如下：

- a) 仪器正常运行时的所有监测数据均为有效数据，应全部参与统计。
- b) 对仪器进行检查、校准、维护保养或仪器出现故障等非正常监测期间的数据为无效数据；仪器启动至预热完成时段内的数据为无效数据。
- c) 低浓度环境条件下仪器正常运行出现的零值或负值为有效数据，应采用二分之一方法检出限作为修正后的值参与统计。在仪器故障、运行不稳定或其他监测质量不受控情况下出现的零值或负值为无效数据，不参与统计。
- d) 对于缺失和判断为无效的数据均应注明原因，并保留原始记录。
- e) 对于保留时间漂移或积分错误的目标离子峰，应进行重新手动积分，并回补数据。

## 6 与开题报告的差异说明

根据征求意见技术审查会时专家意见标准名称修改为：环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规范。

## 7 标准征求意见稿技术审查情况

2021 年 12 月 10 日，由生态环境部生态环境监测司主持召开《环境空气颗粒物有机碳、元素碳连续自动监测技术规范》等 3 项标准征求意见稿技术审查会，专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

- 1、标准名称建议修改为：环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）中水溶性离子连续自动监测技术规

范；

2、建议文本中增加“根据各地污染特征和仪器性能选择性增加氟离子和亚硝酸根的测定”；

3、注意与相关标准的衔接；

4、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组已按标准征求意见稿技术审查时提出的修改意见和建议进行修改完善。

## 8 标准实施建议

通过手工及自动监测数据的相关性分析可知，两种监测手段获得的监测结果有较好的相关性，但因为两种手段在样品采集的体积、时长、前处理方式上存在差异，导致监测结果的绝对值有一定的偏差，低浓度时间段尤其明显，属于正常现象。建议相关数据运用中考虑该客观情况，灵活运用监测数据。

## 9 参考文献

- [1] 高韩钰, 魏静, 王跃思. 北京南郊区  $PM_{2.5}$  中水溶性无机盐季节变化及来源分析[J]. 环境科学, 2018,39(05):1987-1993.
- [2] 任娇, 尹诗杰, 郭淑芬. 太原市大气  $PM_{2.5}$  中水溶性离子的季节污染特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2020,40(9):3120-3130.
- [3] 刘程, 刘思宇. 道路降尘  $PM_{2.5}$  水溶性离子特征研究[J]. 环境科学与管理, 2019,44(12):112-115.
- [4] 孙有昌, 姜楠, 王申博, 等. 安阳市大气  $PM_{2.5}$  中水溶性离子季节特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020,41(01):75-81.
- [5] 陈博, 李迎春, 石进朝. 公园林带对  $PM_{2.5}$  含碳组分和水溶性离子浓度的影响[J]. 江苏农业科学, 2019,47(24):262-267.
- [6] 马妍, 姬亚芹, 国纪良, 等. 盘锦市秋季  $PM_{2.5}$  水溶性离子特征及来源分析[J]. 环境科学学报, 2020,40(02):401-407.
- [7] 孙天乐, 邹北冰, 黄晓锋, 等. 深圳市大气  $PM_{2.5}$  来源解析[J]. 中国环境科学, 2019,39(01):13-20.
- [8] ZHANG R, WANG G, GUO S, et al. Formation of urban fine particulate matter [J]. Chemical reviews, 2015,115(10):3803-3855.
- [9] CAO C, JIANG W, WANG B, et al. Inhalable microorganisms in Beijing's  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  pollutants during a severe smog event[J]. Environmental science & technology, 2014,48(3):1499-1507.
- [10] 张金, 姬亚芹, 邢雅彤, 等. 天津市高校夏季道路扬尘  $PM_{2.5}$  中水溶性离子污染特征及来源[J]. 环境科学学报, 2020,40(05):1604-1610.
- [11] HONG Z, CHAN C K, MING F, et al. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong[J]. Atmospheric environment, 1999,33(6):843-853.
- [12] 雷天阳, 藏雨, 高元官, 等. 菏泽市秋冬季  $PM_{2.5}$  水溶性离子化学特征分析[J]. 环境科学研究, 2020,33(04):831-840.
- [13] 闫广轩, 杨争, 席冬冬, 等. 新乡市秋季大气细颗粒物  $PM_{2.5}$  中水溶性离子特征及其来源解析[J]. 环境科学学报, 2018,38(02):640-648.
- [14] ROLLINS A W, BROWNE E C, MIN K E, et al. Evidence for  $NO_x$  control over nighttime SOA formation[J]. Science, 2012,337(6099):1210-1212.
- [15] PYE H O T, PINDER R W, PILETIC I R, et al. Epoxide pathways improve model predictions of isoprene markers and reveal key role of acidity in aerosol formation[J]. Environmental science & technology, 2013,47(19):11056-11064.
- [16] 潘湘龙, 潘媛媛, 肖化云, 等. 焦作市冬季  $PM_{2.5}$  中水溶性离子组成特征及来源解析[J]. 环境污染与防治, 2020,42(06):755-759+766.
- [17] 吴明, 吴丹, 夏俊荣, 等. 成都冬季  $PM_{2.5}$  化学组分污染特征及来源解析[J]. 环境科学,

2019,40(01):76-85.

- [18] 田莎莎, 张显, 卞思思, 等. 沈阳市  $PM_{2.5}$  污染组分特征及其来源解析[J]. 中国环境科学, 2019,39(02):487-496.
- [19] 梁晓宇, 单春艳, 孟瑶, 等. 唐山一次冬季重污染过程污染特征及成因分析[J]. 中国环境科学, 2019,39(05):1804-1812.
- [20] 王少博, 王涵, 张敬巧, 等. 邢台市秋季  $PM_{2.5}$  及水溶性离子污染特征[J]. 中国环境科学, 2020,40(05):1877-1884.
- [21] 王成, 闫雨龙, 谢凯, 等. 阳泉市秋冬季  $PM_{2.5}$  化学组分及来源分析[J]. 环境科学, 2020,41(03):1036-1044.
- [22] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气质量标准: GB 3095-2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [23] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气质量指数 (AQI) 技术规定试行: HJ 633-2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [24] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气颗粒物 ( $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$ ) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 653-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [25] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气气态污染物 ( $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ ) 连续自动监测系统技术要求及检测方法: HJ 654-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [26] 国家生态环境部环境监测司、科技标准司. 环境空气颗粒物 ( $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$ ) 连续自动监测系统运行和质控技术规范: HJ 817-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [27] 国家生态环境部环境监测司、科技标准司. 环境空气气态污染物 ( $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ ) 连续自动监测系统运行和质控技术规范: HJ 818-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [28] Particulate matter ( $PM_{2.5}$ ) speciation guidance final draft (Edition 1): EPA U.S. 1999 [S/OL].[1999-10-07]. <https://www3.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/specpln2.pdf>.
- [29] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 ( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ ) 的测定 离子色谱法: HJ 799-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [30] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气 颗粒物中水溶性阳离子 ( $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ ) 的测定 离子色谱法: HJ 800-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [31] 国家生态环境部环境监测司、法规与标准司. 环境空气 降水中阳离子 ( $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ ) 的测定 离子色谱法: HJ 1005-2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [32] 国家环境保护部科技标准司. 水质 无机阴离子 ( $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ ) 的测定 离子色谱法: HJ 84-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.



- [33] 国家环境保护部科技标准司. 水质 可溶性阳离子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ) 的测定 离子色谱法: HJ 812-2016[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [34] 国家环境保护部科技标准司. 环境空气颗粒物 ( $\text{PM}_{10}$  和  $\text{PM}_{2.5}$ ) 连续自动监测系统安装和验收技术规范: HJ 655-2013[J]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [35] KUPROV R, EATOUGH D J, CRUICKSHANK T, et al. Composition and secondary formation of fine particulate matter in the Salt Lake Valley: Winter, 2009[J]. Journal of the air & waste management association, 2014,64(8):957-969.
- [36] MARKOVIC M Z, VANDENBOER T C, BAKER K R, et al. Measurements and modeling of the inorganic chemical composition of fine particulate matter and associated precursor gases in California's San Joaquin Valley during CalNex 2010[J]. Journal of geophysical research: Atmospheres, 2014,119(11):6853-6866.
- [37] PANCRAS J P, LANDIS M S, NORRIS G A, et al. Source apportionment of ambient fine particulate matter in Dearborn, Michigan, using hourly resolved PM chemical composition data[J]. Science of the total environment, 2013,448:2-13.
- [38] WENTWORTH G R, MURPHY J G, GREGOIRE P K, et al. Soil-atmosphere exchange of ammonia in a non-fertilized grassland: measured emission potentials and inferred fluxes[J]. Biogeosciences, 2014,11(20):5675-5686.
- [39] BAERGEN A M, STYLER S A, VAN PINXTEREN D, et al. Chemistry of urban grime: Inorganic ion composition of grime vs. particles in Leipzig, Germany[J]. Environmental science & technology, 2015,49(21):12688-12696.
- [40] XU G J, GAO Y, LIN Q, et al. Characteristics of water-soluble inorganic and organic ions in aerosols over the Southern Ocean and coastal East Antarctica during austral summer[J]. Journal of geophysical research: Atmospheres, 2013,118(13):303-318.
- [41] WANG Q D, SONG J M, LI X G, et al. Geochemical characteristics and potential biogeochemical effect of water-soluble ions in atmospheric aerosols over the western boundary regions of Pacific Ocean[J]. Atmospheric research, 2019,227:101-111.
- [42] FARREN N J, DUNMORE R E, MEAD M I, et al. Chemical characterisation of water-soluble ions in atmospheric particulate matter on the east coast of Peninsular Malaysia[J]. Atmospheric chemistry and physics, 2019,19(3):1537-1553.